N° d'ordre E / 208

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

LEGROS Robert
Licencié ès-Sciences

1re THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA MÉTHODE D'ACYLATION INTRAMOLÉCULAIRE AU MOYEN DE L'ACIDE POLYPHOSPHORIQUE DE QUELQUES ACIDES δ-ARYL VALÉRIQUES ET ε-ARYL CAPROÏQUES STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ DES CÉTONES POLYCYCLIQUES SEMIAROMATIQUES OBTENUES ET DES HYDROCARBURES CORRESPONDANTS

2me THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTE

Soutenues le 20 octobre 1961 devant la Commission d'examen :

MM.	LOMBARD	Président
	BENOIT	Examinateurs
Mme	BRINI	

N° d'ordre T / [illegible]

THÈSES

présentées

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

LEGROS Robert

Licencié ès Sciences

1re THÈSE

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA MÉTHODE D'ACYLATION INTRAMOLÉCULAIRE AU MOYEN DE L'ACIDE POLYPHOSPHORIQUE DE DIVERS ACIDES δ-ARYL VALÉRIQUES ET ε-ARYL CAPROÏQUES STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ DES CÉTONES POLYCYCLIQUES SEMIAROMATIQUES OBTENUES ET DES HYDROCARBURES CORRESPONDANTS

2me THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 20 octobre [illegible] devant la Commission d'examen

MM. [illegible] .... Président
[illegible] ....
Mme [illegible] .... Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550001_0038

N° d'ordre E / 208

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

LEGROS Robert
Licencié ès-Sciences

1re THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA MÉTHODE D'ACYLATION INTRAMOLÉCULAIRE AU MOYEN DE L'ACIDE POLYPHOSPHORIQUE DE QUELQUES ACIDES δ-ARYL VALÉRIQUES ET ε-ARYL CAPROÏQUES STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ DES CÉTONES POLYCYCLIQUES SEMIAROMATIQUES OBTENUES ET DES HYDROCARBURES CORRESPONDANTS

2me THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTE

Soutenues le 20 octobre 1961 devant la Commission d'examen :

MM.	LOMBARD	Président
	BENOIT	Examinateurs
Mme	BRINI	

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. DANJON, A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H. J. MARESQUELLE.

Professeurs Honoraires : Ed. BAUER - P. de BEAUCHAMP, L. BOUNOURE - A. CHRETIEN - H. CARTAN - Cl. CHABAUTY - A. DANJON - J. DENY - Ch. EHRESMANN - M. FRECHET - G. FOEX - H. GAULT - L. HACKSPILL - A. HEE - Mme A. HEE - R. HOCART - A. KIRRMANN - G. LEMEE - P. L'HERITIER - A. KICHNEROWICZ - L. NEEL - H. OLLIVIER - G. RIBAUD - R. ROMANN - E. TERROINE - E. THIRY - H. VILLAT - Et. WOLFF.

Professeurs :

G. CERF	T.	Analyse supérieure
H. WEISS	T.	Physico-Chimie des Hydrocarbures
G. HUGEL	T.	Chimie du Pétrole
R. BONNET	T.	Chimie biologique
H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et Théorie des fonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
Ch. SADRON	T.	Physicochimie Macromoléculaire
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
L. BOISSELET	T.	Chimie analytique du Pétrole
A. MAILLARD	T.T.P.	Chimie
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.T.P.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie minérale et Chimie physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mlle PEREY M.	T.	Chimie nucléaire
Ph. PLUVINAGE	T.	Physique expérimentale

S.	GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P.	JOLY	T.	Biologie générale
H.	BENOIT	T.	Physique générale
J.L.	KOSZUL	T.	Topologie
P.	CUER	T.	Physique générale et Physique corpusculaire
G.	VIAUD	T.	Psycho-Physiologie
G.	MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R.	LECOLAZET		Physique du Globe
H.	SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R.	ROHMER	T.T.P.	Chimie P.C.B.
Mlle	GILLET S.	T.T.P.	Paléontologie
Mlle	GAGNIEU A.	T.T.P.	Botanique
R.	THOM	T.	Mécanique rationnelle
S.	NIKITINE	T.	Physique générale
F.	STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B.	WURTZ		Chimie biologique
J.	BRENET	T.T.P.	Chimie physique
G.	OURISSON	T.T.P.	Chimie
Fr.	STEPHAN		Zoologie
Cl.	LEVI	T.T.P.	Biologie générale
A.	COCHE		Chimie nucléaire
R.	CERF	T.T.P.	Physique
M.	BERGER		Mathématiques
J.	FRENKEL		Mathématiques
P.	TAGLANG		Physique
J.P.	LONCHAMP		Physique
J.B.	DONNET	T.T.P.	Chimie physique
O.R.	RODIG		Professeur associé

Maîtres de Conférences :

J.	PARROD	Chimie
J.	BOSCHER	Mécanique des Fluides
A.	SIGOT	Zoologie
A.	DELUZARCHE	Chimie
J.	COGNE	Géologie
R.	WEY	Minéralogie
J.	WUCHER	Physique
J.	YOCCOZ	Physique mathématique
A.	FUCHS	Mathématiques
Mme	MAGNAC D.	Physique

R.	ARMBRUSTER	Physique
Mme	BRINI M.	Chimie
A.	GALLMANN	Physique
M.	DAUNE	Physique
J.P.	ADLOFF	Chimie nucléaire
P.	MIALHE	Physiologie animale
A.	ROCHE	Physique du Globe
L.	HIRTH	Botanique
J.	GREMILLARD	Mathématiques
G.	PERNY	Physique
J.	LEVISALLES	Chimie
D.	BERNARD	Mathématiques
R.	BARO	Physique
G.	LAPRAZ	Botanique
H.	DANAN	Physique
M.	ZISMAN	Mathématiques
E.	DANIEL	Mathématiques
F.	NORGUET	Mathématiques
P.	CHEVALLIER	Physique
M.	GUILLAUME	Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA METHODE D'ACYLATION INTRAMOLECULAIRE AU MOYEN DE L'ACIDE POLYPHOSPHORIQUE DE QUELQUES ACIDES δ-ARYL VALERIQUES ET ε-ARYL CAPROÏQUES. STRUCTURE ET REACTIVITE DES CETONES POLYCYCLIQUES SEMIAROMATIQUES OBTENUES ET DES HYDROCARBURES CORRESPONDANTS.

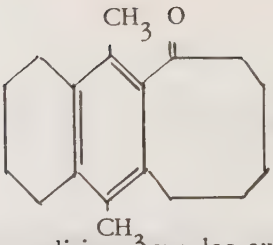
INTRODUCTION

L'usage de l'acide polyphosphorique a été introduit en Chimie Organique en 1938 par Koebner et Robinson (1) et depuis son usage s'est généralisé de plus en plus pour la cyclisation des acides β-aryl propioniques (2,3), γ-aryl butyriques (2,3) et δ-aryl valériques (2,3) en remplacement du chlorure d'aluminium ou du chlorure stannique. En effet, cette méthode permet d'une part de cycliser directement l'acide considéré sans passer par son chlorure et d'autre part de donner de meilleurs rendements. En outre, la réaction est aisée et se fait de façon plus rapide.

En ce qui concerne les acides δ-aryl valériques, les acides δ-phényl valériques suivants ont déjà été étudiés et leur cyclisation réalisée avec d'excellents rendements par cette méthode : acide δ-phényl valérique (4), acide δ-(méthyl-2 phényl) valérique (5), acide δ-(diméthyl-3.4 phényl) valérique (5), acide δ-(diméthyl-2.5 phényl) valérique (5), acide δ-(diméthoxy-3.4 phényl) valérique (6), acide δ-(diméthoxy-2.3 phényl) valérique (7), acide δ-(diméthoxy-2.5 phényl) valérique (5) et les acides δ-(triméthoxy-2.3.4. et triméthoxy-3.4.5 phényl) valériques (8). Parmi les acides δ-aryl valériques polycycliques, leur nombre est beaucoup plus restreint et seuls les acides δ-(hydrindyl-5) valérique (9), δ-(tétralyl-6) valérique (10) et δ-(diméthyl-5.8 tétralyl-6) valérique (11) ont été cyclisés.

Alors que les acides di-et triméthoxylés ont pu être cyclisés avec d'excellents rendements (90 %), les acides δ-(méthoxy-2 et 4 phényl) valériques n'ont donné aucune trace du dérivé cétonique attendu (7) et de même pour l'acide δ-(méthylène dioxy-3.4 phényl) valérique (7).

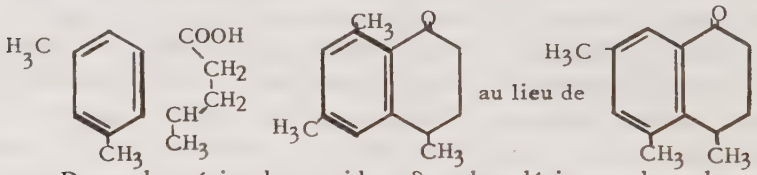
En ce qui concerne les acides ε-aryl caproïques, seul un petit nombre d'entre eux a été étudié . l'acide ε-phényl caproïque dont le rendement en benzocycloocténone correspondante est très faible (12), l'acide ε-(tétalyl-6) caproïque qui a pu être cyclisé par H. Oertel (10) avec 64 % de rendement, alors que l'acide ε-(diméthyl-5.8 tétralyl) caproïque (11) s'est refusé à toute cyclisation par l'acide polyphosphorique. Par contre, le chlorure de ce même acide a pu être cyclisé avec 49 % de rendement en la cétone cycloocténique attendue, sans emploi de la méthode des grandes dilutions



(1) ; dans les mêmes conditions tous les autres chlorures d'acides ε-aryl caproïques sont résinifiés.

Pour les acides ω-phényl alcanoïques supérieurs, la méthode à l'acide polyphosphorique ne semble plus donner aucun résultat : à partir de l'acide ζ-phényl heptanoïque on n'obtient plus que des polymères non cycliques (10).

La méthode à l'acide polyphosphorique n'est pas toutefois sans donner dans certains cas et dans certaines conditions des produits accessoires (13) et des phénomènes d'isomérisation (14) : ainsi par exemple dans le cas de l'acide γ-(diméthyl-2.4 phényl) γ-méthyl butyrique au lieu d'obtenir la triméthyl-4.5.7 tétralone-1 on obtient la triméthyl-4.6.8 tétralone-1.



Dans la série des acides δ-aryl valériques de tels cas n'ayant pas été étudiés la question reste ouverte sur ce point.

Dans notre travail nous avons appliqué la technique de cyclisation à l'acide polyphosphorique à certains acides connus et nouveaux δ-aryl valériques et ε-aryl caproïques substitués dans le but d'obtenir les cétones cycliques attendues et de les caractériser, puis de réduire celles-ci en les hydrocarbures correspondants ; enfin, d'étudier les propriétés physiques (absorption IR et UV) et la réactivité de ces hydrocarbures vis-à-vis de la réaction de Friedel-Crafts. Au cours de ces recherches des phénomènes importants d'empêchements stériques ont été mis en évidence.

Nous avons divisé notre travail en plusieurs chapitres :

- Chapitre Premier : Synthèse d'hydrocarbures benzocyclohepténiques et étude de leurs propriétés.

- Chapitre Deuxième : Synthèse d'hydrocarbures polycycliques cyclohepténiques accolés à des noyaux condenses substitués ou non.

Chapitre Troisième : Synthèses dans le domaine des hydrocarbures cycloocténiques accolés à des noyaux aromatiques substitués benzéniques ou condensés.

Ces recherches ont été effectués dans le laboratoire de Chimie-Physique des Hydrocarbures de la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg, sous la direction de Monsieur P. CAGNIANT, Maître de Recherches au C.N.R.S. Je tiens à lui témoigner ma plus vive reconnaissance pour l'aide qu'il m'a apportée pour la réalisation de ce travail.

J'exprime ma gratitude à Monsieur le Professeur R. LOMBARD, Professeur de Chimie Organique à la Faculté des Sciences de Strasbourg qui s'est intéressé à mes recherches et à Messieurs les Professeurs M. BRINI et H. BENOIT, Professeurs à la Faculté des Sciences de Strasbourg qui ont fait partie du jury de ma thèse.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur LETORT et le CERCHAR qui ont bien voulu m'octroyer une bourse de recherches et les moyens matériels pour entreprendre cette thèse.

Les analyses carbone et hydrogène ont été effectués par le Service de Microanalyse du C.N.R.S. , à Lyon, 93, rue Pasteur. Nous remercions vivement Monsieur le Professeur COLLONGE, Directeur de ce service.

Les analyses d'azote ont été faites par la méthode de Kjeldhal selon le mode opératoire de R. Belcher et A.L. Godbert (Semi-micro quantitative ; Organic Analysis - Longmans, Green et Co, Londres.

Les analyses de soufre ont été faites selon la technique de Grote.

CHAPITRE I

SYNTHESE DES HYDROCARBURES BENZOCYCLOHEPTENIQUES SUBSTITUES SUR LE NOYAU EN DIFFERENTES POSITIONS ET PAR DIVERS RADICAUX.

Notre étude comportera quatre parties. Dans la première partie nous étudierons la synthèse des acides δ-aryl valériques nécessaires et dont la cyclisation sera le sujet de la deuxième partie. La troisième partie sera consacrée à l'étude de la réduction des cétones cycliques en l'hydrocarbure correspondante et l'établissement de la structure au moyen de leur courbe d'absorption infra-rouge. Enfin la quatrième partie comportera l'étude de la substitution de quelques dérivés benzocyclohepténiques au moyen de la réaction de Friedel-Crafts et la réduction des cétones obtenues avec l'étude des courbes d'absorption infra-rouge des hydrocarbures correspondants.

PREMIERE PARTIE

Synthèse des acides δ-phényl valériques substitués par divers radicaux en différentes positions

1°) Préparation des matières premières.

Chlorure du monoester méthylique de l'acide succinique : $ClCO(CH_2)_2COOCH_3$.

Nous avons adopté la technique de James Cason (15), à partir de l'anhydride succinique lui-même préparé selon les indications d'Organic Synthèses (16).

Chlorure du Monoester éthylique de l'acide glutyrique : $ClCO(CH_2)_3COOC_2H_5$

Nous avons utilisé pour la préparation de l'acide glutarique la technique décrite dans Organic Synthèses (17), à partir du triméthylène glycol fourni par les usines de Melle.

L'anhydride glutarique, le monoéthylester et son chlorure sont obtenus dans les mêmes conditions que dans la série succinique.

2°) Préparation des acides δ-phényl valériques substitués.

La condensation des chlorures-esters avec les hydrocarbures aromatiques substitués ou avec des éthers méthyliques des mono- ou diphénols se fait facilement par la réaction de Friedel-Crafts en solution dans le sulfure de carbone et avec le chlorure d'aluminium comme catalyseur. Nous avons ainsi obtenu : avec le toluène : le γ-(méthyl-4 benzoyl) butyrate d'éthyle (I), avec l'éthyl benzène . le γ-(éthyl-4 benzoyl) butyrate d'éthyle (II), avec l'anisol : le γ-p. anisoyl butyrate d'éthyle (III), avec le thioanisol : le γ-p.thioanisol butyrate d'éthyle (IV), avec le tertiobutylbenzène : le γ-(tertiobutyl-4 benzoyl) butyrate d'éthyle (V).

I) $R'=CH_3$ $R=R''=R'''=H$

II) $R'=C_2H_5$ $R=R''=R'''=H$

III) $R'=OCH_3$ $R=R''=R'''=H$

IV) $R'=SCH_3$ $R=R''=R'''=H$

V) $R'=C(CH_3)_3$ $R=R''=R'''=H$

VI) $R'=C_6H_{11}$ cyclohexyl $R=R''=R'''=H$

VII) $R'=R''=CH_3$ $R=R''=H$

VIII) $R'=R'''=CH_3$ $R=R''=H$

IX) $R=R'''=CH_3$ $R'=R''=H$

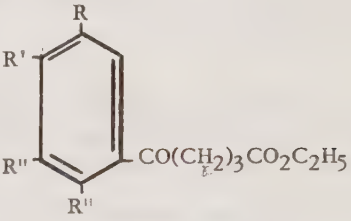
X) $R=R'''=C_2H_5$ $R'=R''=H$

XI) $R'=OCH_3$ $R''=CH_3$ $R=R'''=H$

XII) $R'=SCH_3$ $R''=CH_3$ $R=R'''=H$

XIII) $R'=R''=OCH_3$ $R=R'''=H$

XIV) $R'''=CH_3$ $R'=OCH_3$ $R=(CH_3)_2CH$ $R''=H$



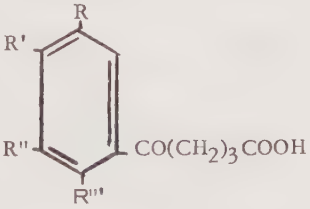
avec le cyclohexylbenzène . le γ-(cyclohexyl-4 benzoyl) butyrate d'éthyle (VI), avec l'orthoxylène : le γ-(diméthyl-3.4 benzoyl) butyrate d'éthyle (VII), avec le métaxylène : le γ-(diméthyl.2.4 benzoyl) butyrate d'éthyle (VIII), avec le paraxylène : le γ-(diméthyl-2.5 benzoyl) butyrate d'éthyle (IX), avec le p. diéthylbenzène : le γ-(diéthyl-2.5 benzoyl) butyrate d'éthyle (X), avec l'éther méthylique de l'orthocrésol : le γ-(méthoxy-4 méthyl-3 benzoyl) butyrate d'éthyle (XI), avec l'éther méthylique de l'orthothiocrésol : le γ-(méthyl mercapto-4 méthyl-3 benzoyl) butyrate d'éthyle (XII), avec le vératrol : le γ-veratroyl butyrate d'éthyle (XIII), avec l'éther méthylique du thymol : le γ-(isopropyl-5 méthoxy-4 méthyl-2 benzoyl) butyrate d'éthyle (XIV).

La saponification de ces esters nous conduit aux acides cétoniques correspondants : l'acide γ-(méthyl-4 benzoyl) butyrique (XV), l'acide γ-(éthyl-4 benzoyl) butyrique (XVI), l'acide γ-p anisoyl butyrique (XVII), l'acide γ-p. thionisoyl butyrique (XVIII), l'acide γ-(tertiobutyl-4 benzoyl) butyrique (XIX), l'acide γ-(cyclohexyl-4 benzoyl) butyrique (XX), l'acide γ-(diméthyl-3.4 benzoyl) butyrique (XXI), l'acide γ-(diméthyl-2.4 benzoyl) butyrique (XXII), l'acide γ-(diméthyl-2.5 benzoyl) butyrique (XXIII), l'acide γ-(dié-

thyl-2.5 benzoyl) butyrique (XXIV), l'acide γ-(méthoxy-4 méthyl-3 benzoyl) butyrique (XXV), l'acide γ-(méthylmercapto-4 méthyl-3 benzoyl) butyrique (XXVI), l'acide γ-veratroyl butyrique (XXVII), l'acide γ-(isopropyl-5 méthoxy-4 méthyl-2 benzoyl) butyrique (XXVIII).

Les acides cétoniques ont été réduits avec d'excellents rendements soit au moyen de la technique de Clemmensen-Martin qui est universelle et s'applique aussi bien aux acides substitués par des groupements alcoylés que méthoxylés, soit au moyen de celle de Wolff-Kishner-Minlon dans le diéthylène glycol qui est applicable avec d'excellents rendements aux acides substitués par des

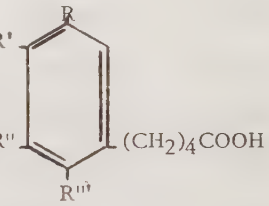
XV)	$R'=CH_3$	$R=R''=R'''=H$
XVI)	$R'=C_2H_5$	$R=R''=R'''=H$
XVII)	$R'=OCH_3$	$R=R''=R'''=H$
XVIII)	$R'=SCH_3$	$R=R''=R'''=H$
XIX)	$R'=C(CH_3)_3$	$R=R''=R'''=H$
XX)	$R'=C_6H_{11}$ cyclohexyl	$R=R''=R'''=H$
XXI)	$R'=R''=CH_3$	$R=R'''=H$
XXII)	$R'=R'''=CH_3$	$R=R''=H$
XXIII)	$R=R'''=CH_3$	$R'=R''=H$
XXIV)	$R=R'''=C_2H_5$	$R'=R''=H$
XXV)	$R'=OCH_3$ $R''=CH_3$	$R=R'''=H$
XXVI)	$R'=SCH_3$ $4R''=CH_3$	$R=R'''=H$
XXVII)	$R'=R''=OCH_3$	$R=R'''=H$
XXVIII)	$R'''=CH_3$ $R'=OCH_3$	$R=(CH_3)_2CH$ $R''=H$



radicaux alcoylés : les acides méthoxylés sont «déméthylés» et transformés en les acides hydroxylés réduits correspondants. Nous avons ainsi obtenu : l'acide δ-(méthyl-4 phényl) valérique (XXIX), l'acide δ-(éthyl-4 phényl) valérique (XXX), l'acide δ-p. anisyl valérique (XXXI), l'acide δ-p. thioanisyl valérique (XXXII), l'acide δ-(tertiobutyl-4 phényl) valérique (XXXIII), l'acide δ-(cyclohexyl-4 phényl) valérique (XXXIV), l'acide δ-(diméthyl-3.4 phényl) valérique

(XXXV), l'acide δ-(diméthyl-2.4 phényl) valérique (XXXVI), l'acide δ-(diméthyl-2.5 phényl) valérique (XXXVII), l'acide δ-(diéthyl-2.5 phényl) valérique (XXXVIII), l'acide δ-(méthoxy-4 méthyl-3 phényl) valérique (XXXIX), l'acide δ-(méthyl mercapto-4 méthyl-3 phényl) valérique (XL), l'acide δ-(vératryl) valérique (XLI) l'acide δ-

XXIX)	$R'=CH_3$	$R=R''=R'''=H$
XXX)	$R'=C_2H_5$	$R=R''=R'''=H$
XXXI)	$R'=OCH_3$	$R=R''=R'''=H$
XXXII)	$R'=SCH_3$	$R=R''=R'''=H$
XXXIII)	$R'=C(CH_3)_3$	$R=R''=R'''=H$
XXXIV)	$R'=C_6H_{11}$ cyclohexyl	$R=R''=R'''=H$
XXXV)	$R'=R''=CH_3$	$R=R'''=H$
XXXVI)	$R'=R'''=CH_3$	$R=R''=H$
XXXVII)	$R=R'''=CH_3$	$R'=R''=H$
XXXVIII)	$R=R'''=C_2H_5$	$R'=R''=H$
XXXIX)	$R'=OCH_3$ $R''=CH_3$	$R=R'''=H$
XL)	$R'=SCH_3$ $R''=CH_3$	$R=R'''=H$
XLI)	$R'=R''=OCH_3$	$R=R'''=H$
XLII)	$R'''=CH_3$ $R'=OCH_3$	$R=(CH_3)_2CH$ $R''=H$



(isopropyl-5 méthoxy-4 méthyl-2 phényl) valérique (XLII).

Quant à la préparation de l'acide δ-phényl valérique lui-même, nous avons utilisé comme matière première l'alcool γ-phényl propylique commercial (par reduction de l'acide cinnamique), qui est transformé en bromure avec 98 % de rendement, par la méthode à l'acide bromhydrique fumant à 65 % (en provenance des usines de Thann et Mulhouse). Le bromure est ensuite condensé avec le malonate d'éthyle sodé. L'ester malonique substitué obtenu est ensuite saponifié en l'acide γ-phénylpropylmalonique, décarboxylé facilement en l'acide désiré (LXVI).

PARTIE EXPERIMENTALE

Note Les températures de fusion et d'ébullition ne sont pas corrigées. Les températures de fusion ont été déterminées en tube capillaire au bloc chauffant. Les points de fusion instantanée ont été pris par projection sur bloc Maquenne.

1°) PREPARATION DES MATIERES PREMIERES.

Chlorure du monoester méthylique succinique (XLV)

- anhydride succinique (XLIII)

On verse sur l'acide succinique du chlorure d'acétyle en excès (10 %). On chauffe à reflux jusqu'à ce que tout soit fondu. On laisse refroidir et cristalliser. On essore sur Büchner, lave au benzène, laisse sous vide pendant une heure, (rendement 87 %)

monoester méthylique succinique (XLIV)

On chauffe au reflux l'anhydride succinique et l'alcool méthylique en excès (10 %), jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de reflux. Rendement 76 %en monoester. E_{13} 139°, accompagné d'un peu de diester qui se sépare par distillation E_{15} 90°.

chlorure du monoester méthylique succinique (XLV)

En mélangeant le monoester et le chlorure de thionyle, la réaction se fait spontanément. Lorsque celle-ci s'arrête, on chauffe légèrement tant qu'il y a dégagement d'acide chlorhydrique. Ensuite on distille E_{14} 86°, rendement 95 %.

Chlorure du monoester éthylique glutarique (LI)

- dibromo-1.3 propane (XLVI)

On mélange du triméthylène glycol, de l'acide bromhydrique fumant et un peu d'acide sulfurique pour faire démarrer la réaction. On chauffe à reflux, il se forme deux couches. On distille sous pression atmosphérique E_{745} 115°, et obtient un mélange d'eau et de bromure. On décante, lave plusieurs fois l'eau, fait un lavage à la soude, et de nouveaux lavages à l'eau. On sèche sur du sulfate de sodium, E_{745} 163°, rendement en dibromure 81 %.

- **dinitrile (XLVII)**

On chauffe au bain-marie le dibromo-1.3 propane en solution éthylique en ajoutant un peu d'une solution aqueuse de cyanure de potassium. Une fois que la réaction démarre, on arrête le chauffage et on continue d'ajouter goutte à goutte la solution de cyanure de potassium. Après addition de cyanure on chauffe pendant quatre heures au bain-marie. On évapore l'alcool sous vide, la solution prend une coloration brune. On essore sur Büchner, lave à l'acétate d'éthyle. Le liquide est décanté, lavé à l'eau, séché sur du sulfate de sodium. On évapore l'acétate d'éthyle, rendement 75 %, E_{13} 147°.

- **acide glutarique (XLVIII)**

Dans un ballon on prend 1,5 litre d'acide chlorhydrique concentré et ajoute par portion le dinitrile. On chauffe au début pour déclencher la réaction. On arrête le chauffage et continue l'addition. Ensuite on chauffe au reflux pendant quatre heures. On verse le tout dans une grande capsule et on évapore au bain-marie. On épuise le produit à l'éther sulfurique et essore sur Büchner. On distille sous pression réduite : on recueille de l'eau, ensuite le produit, rendement en acide glutarique 92 %, E_{15} 173°.

- **anhydride glutarique (XLIX)**

On fait agir le chlorure d'acétyle sur l'acide glutarique, on chauffe légèrement au début pour dissoudre l'acide, rendement en anhydride glutarique 83 %, E_{13} 159°.

- **monoester éthylique glutarique (L)**

On verse l'alcool absolu dans l'anhydride glutarique et chauffe au bain-marie jusqu'à la fin du reflux, rendement en monoester 80 % E_{14} 160°. On obtient aussi du diester E_{14} 120°.

- **chlorure du monoester éthylique glutarique (LI)**

On fait agir le chlorure de thionyle sur le monoester éthylique glutarique. On chauffe au bain-marie pendant trois heures. On évapore sous vide le chlorure de thionyle en excès, rendement en chlorure-ester 97 % E_{15} 114°.

Tertiobutyl benzène (LIII)

- chlorure de tertiobutyle (LII)

Préparé selon les indications d'Organic Synthèses (18). On fait agir l'acide chlorhydrique sur l'alcool butylique tertiaire. L é-therification est immédiate. On part de 250 g d'alcool butylique tertiaire et de 300 ml d'acide chlorhydrique fumant. On verse l'a-cide dans un décanteur puis l'alcool. On agite de temps en temps pendant une demi-heure. On décante, sèche sur du sulfate de so-dium et rectifie. On obtient 201 g de chlorure (LII), rendement 80 %. E_{760} 51°.

- tertiobutyl benzène (LIII).

Préparé d'après la technique de J.B. Shoesmith et A. Mockie (19). Dans un ballon on met 500 g de benzène et 5 g de chlorure d aluminium. On verse le chlorure de butyle tertiaire goutte à gout te. La réaction est immédiate et on a un fort déga gement d'acide chlorhydrique. On traite à l'eau, décante, épuise au benzène et lave plusieurs fois à l'eau la solution benzénique. On sèche sur du sulfate de sodium et évapore le benzène sous vide. On obtient 165 g d'hydrocarbure (LIII), rendement 65 % E_{746} 170°. On obtient aussi du di-terbutyl benzène E_{746} 236°.

Vératrol (LIV)

On dissout 80 g de soude en pastilles dans 400 ml d'eau, puis on verse 248 g de gaiacol. On chauffe jusqu'à dissolution complète, puis avec une ampoule à brome, on ajoute goutte à gout-te 252 g de sulfate de méthyle. On agite de temps en temps car le sulfate de méthyle tombe au fond du ballon. Le ballon est sur-monté d'une colonne à reflux car la réaction est exothermique. On à deux couches. On décante et fait un lavage à l'eau. On sèche sur du sulfate de sodium et obtient 200 g de vératrol, rendement 72 % E_{760} 206-7°.

Ether méthylique de l'othocrésol (LV)

On dissout 45 g de soude en pastilles dans 250 ml d'eau, puis on verse 110 g d'orthocrésol. On mélange soigneusement, puis à l'aide d'une ampoule à brome on ajoute 130 g de sulfate de mé-thyle. On chauffe quelques instants pour achever la réaction. On

décante, épuise les eaux à l'éther sulfurique, et sèche sur sulfate de sodium, évapore l'éther sulfurique. On obtient 100 g de l'éther méthylique de l'orthocrésol, rendement 83 % E_{16} 67°.

Ether méthylique du métacrésol (LVI)

On dissout 61 g de soude en pastilles dans 300 ml d'eau et verse 150 g de métacrésol. On ajoute goutte à goutte 88 g de sulfate de méthyle à l'aide d'une ampoule à brome. On reprend à l'éther. Le liquide est très foncé et on a des difficultés pour séparer. On sèche sur du sulfate de sodium et obtient 70 g d'éther méthylique du métacrésol, rendement 41 %, E_{14} 77°.

Ether méthylique du thiophénol : thioanisole (LVII)

On dissout 17 g de potasse en pastilles dans 150 ml d'eau, puis ajoute 30 g de thiophénol. On agite. On verse 40 g de sulfate de méthyle goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à brome. On chauffe légèrement jusqu'au début de la réaction. Ensuite on continue l'addition du sulfate de méthyle puis on chauffe encore un quart d'heure. On épuise à l'éther et sèche sur sulfate de sodium. On évapore l'éther et obtient 18 g de thioanisole, rendement 53 %, E_{11} 85°.

Ether méthylique de l'orthothiocrésol (LVIII)

On dissout 9 g de potasse en pastilles dans 100 ml d'eau et ajoute 20 g d'orthothiocrésol. Dans les mêmes conditions que précédemment on ajoute 20 g de sulfate de méthyle. Après avoir décanté épuisé les eaux à l'éther, séché sur sulfate de sodium, évaporé l'éther on obtient 13 g d'orthothiocrésol, rendement 58 % E_{19} 96°.

Ethyl benzène (LIX)

On prend 100 g de benzène et 50 g de bromure d'éthyle. Sans refroidir le ballon on ajoute du chlorure d'aluminium. Il y a un dégagement d'acide bromhydrique. On ajoute plusieurs fois du chlore d'aluminium. On décompose sur de la glace et de l'acide chlorhydrique. On décante, lave plusieurs fois à l'eau, sèche sur sulfate de sodium. On obtient 10 g d'éthyl benzène, rendement 20 %, E_{758} 136°.

On bien on réduit par la méthode de Clemmensen l'acétophénone : on amalgame 100 g de zinc, ajoute 100 ml d'eau et 100 ml d'acide chlorhydrique et ajoute encore 200 g d'acétophénone sans mettre de solvant, On chauffe pendant 48 heures, et après refroidissement on décante. On sèche sur sulfate de sodium et obtient 35 g d'éthyl benzène, rendement 20 %:

P-diéthyl-benzène (LX)

On condense avec 165 g de chlorure d'acétyle au moyen de 400 g de chlorure d'aluminium, en solution dans le sulfure de carbone. On refroidit le ballon dans de la glace car la réaction est très vive. On laisse réagir pendant douze heures. Ensuite on décompose sur de la glace et de l'acide chlorhydrique. On fait la suite des traitements habituels. On obtient 182 g d'éthyl-1 acétyl-4 benzène, rendement 65 % E_{15} 120°.

On amalgame 200 g de zinc en grenailles, 60 ml d'eau et 60 ml d'acide chlorhydrique. On dissout la cétone dans le toluène. On chauffe pendant 8 jours et ajoute 20 ml d'acide chlorhydrique toutes les 12 heures. Après refroidissement on décante, lave à l'eau, sèche sur sulfate de sodium. On évapore sous vide le toluène, rendement en p. diéthyl benzène 62 %, E_{16} 75°, $n_D^{19,6}$ 1,4960, d_4^{22} 0,8606, R M: calculée 44,7, mesurée 45,2.

Phénylcyclohexane (LXI)

Préparé selon les indications de B.B. Larson et U.N. Ipatieff (20). On part de 30 g de cyclohexène et ajoute 100 g de benzène qui sert en même temps de solvant. On ajoute du chlorure d'aluminium. On agite énergiquement. La réaction est exothermique et la solution prend une teinte orangée. Il faut refroidir parce qu'il se forme les di- et triphényl benzène. On décompose par de l'eau et de l'acide chlorhydrique. On décante, lave à l'eau, sèche sur du sulfate de sodium. On obtient 21 g de (LXI), rendement 28 % E_{18} 122°, on obtient 5 g de dicyclohexyl benzène E_{25} 213°, et 4 g de tricyclohexyl benzène E_{25} 255°.

Thioanisole (LXII)

On dissout de la potasse dans un ballon, puis on ajoute le thiophénol. On agite. Après réaction, on verse du sulfate de méthyle goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à brome. On chauffe lé-

gèrement jusqu'au début de la réaction. On a deux couches. On épuise à l'éther sulfurique, sèche sur sulfate de sodium, évapore l'éther, rendement en thioanisol 53 % E_{11} 85°.

Analyse : C_7H_8S (124,18) S % calculé 25,78 trouvé 25,52

2°) SYNTHESE DES ACIDES δ-PHENYL VALERIQUES,

L'acide phényl valérique (LXVI)

- bromure de γ-phénylpropyle (LXIII)

On verse l'acide bromhydrique fumant dans l'alcool γ-phényl-propylique ; le ballonest surmonté d'une colonne à reflux. On chauffe jusqu'à ce que l'acide bromhydrique ne se dégage plus soit une heure environ. Ensuite on décante. Les eaux sont épuisées au benzène. On fait un lavage à l'eau, au carbonate de sodium et encore à l'eau. On sèche sur sulfate de sodium et évapore le benzène, rendement en bromure 96 %, E_{13} 112°.

γ-phényl propyl malonate d'éthyle (LXIV)

On prend 500 g d'alcool éthylique absolu et 40 g de sodium En versant le sodium dans l'alcool il faut prendre des précautions car la réaction est exothermique. Une fois que l'éthylate de sodium est formé, on verse 303 g de malonate d'éthyle, la solution est limpide. Enfin on verse goutte à goutte les 350 g de bromure de γ-phényl propyl. Il se forme un trouble laiteux. Après addition complète du bromure, on chauffe à reflux pendant 2 heures. Ensuite, on évapore l'alcool sous vide. On traite par de l'eau et de l'acide acétique et on épuise au benzène. On décante, lave à l'eau, sèche sur sulfate de sodium. On obtient les produits suivants : 395 g de γ-phényl propyl malonate d'éthyle, rendement 80 % E_{12} 194°, 32 g de di-γ-phényl propyl malonate d'éthyle, E_2 207°, 32 g de malonate d'éthyle, 15 g de bromure de γ-phényl propyle, 15 g de résine.

- acide γ-phényl propyl malonique (LXV)

On dissout l'ester dans de l'alcool éthylique et la soude dans un minimum d'eau. On verse la solution de soude dans la solution alcoolique. On évapore l'alcool au bain-marie. On ajoute de l'eau et acidifie par de l'acide chlorhydrique. On épuise à l'éther sulfurique, décante, lave à l'eau, sèche sur sulfate de sodium, évapore l'éther. L'acide cristallise : préparé à partir de 395 g d'ester on obtient 315 g d'acide, rendement 100 %.

- **acide δ-phényl valérique (LXVI)**

On décarboxyle l'acide γ phényl propyl malonique en chauffant dans un ballon à distiller sous pression atmosphérique. Ensuite on rectifie E_{20} 192° En partant de 315 g d'acide (LXV) on obtient 233 g d'acide γ phényl valérique, rendement 92 %

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{11}H_{14}O_2$

calculé 178,22 trouvé 178,4

Acide δ-(méthyl-4 phényl) valérique (XXIX)

- **γ-(méthyl-4 benzoyl) butyrate d'éthyle (1)**

On condense le toluène avec le chlorure-ester éthylique glutarique au moyen du chlorure d'aluminium en solution dans le sulfure de carbone. On refroidit le ballon dans de la glace et ajoute le chlorure d'aluminium par petites portions. Il se forme un complexe visqueux brun-rouge. On agite et laisse réagir pendant 3 heures. On décompose sur de la glace et de l'acide chlorhydrique. On décante, épuise au sulfure de carbone, lave plusieurs fois à l'eau, sèche sur sulfate de sodium. L'ester (1), est obtenu avec un rendement de 75 %, E_{16} 198°, poudre incolore, recristallisée dans l'éther de pétrole, F 138°.

Analyse : $C_{14}H_{18}O_3$ C % calculé 71,77 trouvé 71,88
H % calculé 7,74 trouvé 7,82

- **acide γ-(méthyl-4 benzoyl) butyrique (XV)**

Par saponification de l'ester précédent (1), on obtient l'acide attendu (XV) avec un rendement de 98 %, paillettes incolores recristallisées dans le mélange benzène éther de pétrole, F 148°

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{12}H_{14}O_3$

calculé 206,23 trouvé 205,7

- **acide δ-(méthyl-4 phényl) valérique (XXIX)**

On réduit l'acide précédent (XV) par Clemmensen-Martin. On prend 100 g de zinc amalgame, 60 ml d'eau et 60 ml d'acide chlorhydrique, dissout 37 g d'acide (XV) dans le toluène. On chauffe, pendant 48 heures en rajoutant un peu d'acide chlorhydrique au bout

de 24 heures. Ensuite on décante, épuise les eaux au toluène, sèche sur sulfate de sodium, évapore sous vide le toluène. On obtient 34 g d'acide (XXIX), rendement 98 %, E_{15} 190° larges paillettes incolores, recristallisées dans le mélange benzène-éther de pétrole, F 109°5.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{12}H_{16}O_2$

calculé 192,25 trouvé : 192,5

Acide δ-(éthyl-4 phényl) valérique (XXX)

γ-(éthyl-4 benzoyl) butyrate d'éthyle (II)

On condense l'éthyl benzène avec le chlorure ester éthylique glutarique au moyen du chlorure d'aluminium et en solution dans le sulfure de carbone. Il se forme un complexe rouge-sang liquide. Il convient de prendre le chlorure d'aluminium en excès (40 %). On fait le traitement habituel, on obtient l'ester (II), rendement 61 %, E_{10} 202 °, huile jaune d_4^{22} 1,048, $n_D^{21,5}$, 1,5108, R M : calculée : 69,5 trouvée 67,5.

Analyse : $C_{15}H_{20}O_3$ (248,31) C % calculé 72,55 trouvé 72,3
H % calculé 8,12 trouvé 8,01

acide γ-(éthyl-4 benzoyl) butyrique (XVI)

Par saponification de l'ester précédent (II), on obtient avec 96 % de rendement l'acide γ-(éthyl-4 benzoyl) butyrique. On recristallise dans l'éther de pétrole, F 93° paillettes incolores.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{13}H_{16}O_3$

calculé 220,26 trouvé 221,2

acide δ-(éthyl 4 phényl) valérique (XXX)

On réduit l'acide cétonique selon Clemmensen. On fait le traitement habituel. En partant de 38 g d'acide cétonique (XVI) on obtient 30 g d'acide δ-(éthyl-4 phényl) valérique, rendement 85 % E_{13} 197°, petites paillettes incolores recristallisées dans l'éther de pétrole, F 46°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{13}H_{18}O_2$

calculé 206,27 trouvé 206,4

Dérivés :

1°) Chlorure de δ (éthyl-4 phényl) valéroyle

En faisant agir le chlorure de thionyle sur l'acide dissous dans l éther anhydre et en chauffant au bain marie on obtient le chlorure attendu. On évapore l'éther et le chlorure de thionyle en excès. E_{15} 160°, $n_D^{13,7}$ 1,5180.

2°) Amide

En faisant agir l'ammoniaque concentrée sur le chlorure d'acide précédent on obtient l'amide. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, poudre incolore, F_{inst}=109°.

Analyse : $C_{13}H_{19}ON$ N % calculé 6,82 trouvé 6,84

Acide δ-anisyl valérique (XXXI)

- γ- anisoyl butyrate d'éthyle (III)

On condense l'anisol avec le chlorure-ester éthylique glutarique au moyen du chlorure d'aluminium et en solution dans le sulfure de carbone. Le complexe est rouge très foncé et visqueux. On fait le traitement habituel, coloration bleue dans le sulfure de carbone. En partant de 23 g d'anisol, de 38 g de chlorure-ester éthylique glutarique, de 45 g de chlorure d'aluminium, on obtient 43 g d ester (III), rendement 81 % E_{20} 225°. On recristallise dans l'éther de pétrole, paillettes incolores F 55° .

Analyse : $C_{14}H_{18}O_4$ (250,28); C % calculé 67,18 trouvé 67,2
H % calculé 7,25 trouvé 7,09

- acide γ- anisoylbutyrique (XVII) (7)

Par saponification de l'ester précédent (III), on obtient l'acide cétonique (XVII) avec 100 % de rendement. On recristallise dans l'éther de pétrole, poudre incolore F 138-139°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{12}H_{14}O_4$

calculé 222,23 trouvé 220,9

- **acide δ-anisyl valérique (XXXI) (7)**

On réduit l'acide cétonique (XVII) selon la méthode de Clemmensen-Martin. On fait le traitement habituel. En partant de 70 g d'acide (XVII) on obtient 50 g d'acide réduit (XXXI) $E_{16,5}$ 212°, rendement 76,9 %. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole F 114,5°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{12}H_{16}O_3$

calculé 208,25 trouvé 208,6

Acide δ-thioanisyl valérique (XXXII)

- **γ-thioanisoyl butyrate d'éthyle (IV) (36)**

On condense le thioanisole avec le chlorure-ester éthylique glutarique au moyen du chlorure d'aluminium et en solution dans le sulfure de carbone. Le complexe solide prend une coloration verte très foncée. La réaction n'est pas très énergique, aussi il est inutile de refroidir. On fait le traitement habituel, coloration orangée dans le sulfure de carbone. On obtient l ester (IV), E_{11} 227°, rendement 78 %, odeur désagréable, cristaux incolores, recristallisés dans l'éther de pétrole, F 44°.

Analyse : $C_{14}H_{18}O_3S$ (226,28) S % calculé 12,01 trouvé 11,85

- **acide γ-thioanisoyl butyrique (XVIII) (36)**

Par saponification de l'ester (IV), on obtient l'acide (XVIII) avec un rendement de 100 %, poudre incolore, recristallisée dans l'éther de pétrole, F 136°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{12}H_{14}O_3S$

calculé 238,23 trouvé 239,1

- **acide δ-thioanisyl valérique (XXXII) (36)**

On obtient cet acide en réduisant par la méthode de Clemmensen-Martin l'acide cétonique précédent (XVIII). On fait la réaction habituelle. On obtient l'acide réduit (XXXII), E_{12} 223°, rendement 98 %. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole : longues aiguilles incolores très solubles dans le benzène, F 80°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{12}H_{16}O_2S$

calculé 224,29 trouvé 224,02

Acide δ-(tertiobutyl-4 phényl) valérique (XXXIII)

- γ-(tertiobutyl-4 benzoyl) butyrate d'éthyle (V)

En condensant 25 g de tertiobutyl benzène avec 34 g de chlorure ester éthylique glutarique, il faut 43 g de chlorure d'aluminium. Les produits sont dissous dans le sulfure de carbone. Le complexe prend une coloration rouge très foncée. On fait la suite des traitements habituels. On a une coloration orangée dans le sulfure de carbone. On obtient 38 g d'ester (V), rendement 74 %, E_{18} 218°, huile jaune, $n_D^{22,4}$ 1,5101, d_4^{22} 1,012, R M: calculée 78,7, trouvée 81,4

Analyse $C_{17}H_{24}O_3$ (276,36) C % calculé 73,88 trouvé 73,9
H % calculé 8,75 trouvé 8,69

- acide γ-(tertiobutyl-4 benzoyl) butyrique (XIX)

Par saponification de l'ester précédent (V), on obtient facilement l acide (XIX) avec un rendement de 100 %, poudre incolore, recristallisée dans le mélange benzène-éther de pétrole, F 98°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{15}H_{20}O_3$

calculé 248,31 trouvé 248,2

- acide δ-(tertiobutyl-4 phényl) valérique (XXXIII) (37)

On réduit l'acide cétonique précédent (XIX) au moyen de la méthode Clemmensen Martin. En partant de 32 g d'acide cétonique (XIX) on obtient 22 g d'acide réduit (XXXIII), rendement 73 %, E_{13} 209-210° paillettes incolores, recristallisées dans le benzène F 72°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{15}H_{22}O_2$

calculé 234,33 trouvé 233,1

Acide δ-(cyclohexyl-4 phényl) valérique (XXXIV)

- γ-(cyclohexyl-4 benzoyl) butyrate d'éthyle (VI)

On condense 24 g de phénylcyclohexane avec 27 g de chlorure-ester éthylique glutarique au moyen de 25 g de chlorure d'aluminium en solution dans le sulfure de carbone. On a un complexe très visqueux de couleur brun-rouge. On fait le traitement habituel, coloration brun-clair dans le sulfure de carbone. On obtient 22 g d ester (VI), rendement 50 %, E_3 207, huile jaune cristallisant lentement. On a les caractéristiques suivantes à l'état de surfusion, d_4^{22} 1,058, $n_D^{19,2}$ 1,5300, R M : calculée 85,8, trouvée 87,8. Cet ester est recristallisé dans l'éther de pétrole : fines aiguilles incolores, F 43°.

Analyse : $C_{19}H_{26}O_3$ (302,40) C % calculé 75,46 trouvé 75,5
H % calculé 8,67 trouvé 8,75

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : $C_{25}H_{30}O_6N_4$ le dérivé est recristallisé dans le mélange alcool-benzène, coloration rouge brique F_{inst} 134°.

Analyse : $C_{25}H_{30}O_6N_4$ N % calculé 11,61 trouvé 11,59

- acide γ-(cyclohexyl-4 benzoyl) butyrique (XX)

Par saponification de l'ester (VI) on obtient l'acide attendu (XX) avec un rendement de 100 %. L'acide cétonique est recristallisé dans le benzène . paillettes nacées assez peu solubles dans le benzène bouillant, F 155°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{17}H_{22}O_3$

calculé 274,35 trouvé 274,2

- acide δ-(cyclohexyl-4 phényl) valérique (XXXIV)

On réduit l'acide cétonique précédent (XX) au moyen de la technique de Wolff-Kishner-Minlon. En partant de 17 g de l'acide cétonique (XX), on prend 100 ml de diéthylène glycol, 8 ml d'hydrate d'hydrazine et 12 g de potasse en pastilles. Il faut mélanger soigneusement l'acide dissous dans le diéthylène glycol et l'hydrate

d'hydrazine, sinon il y a formation de cétazine. On chauffe pendant 4 heures au bain-d'huile. Ensuite on chasse l'eau et ajoute 12 g de potasse et chauffe encore une heure. On fait la suite des traitements habituels, coloration brune dans le benzène. On obtient, 15 g d'acide (XXXIV), rendement 94 %, E_3 212°. Le produit cristallise immédiatement. On recristallise l'acide dans le mélange benzène-éther de pétrole, poudre incolore, F 112°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{17}H_{24}O_2$

calculé 260,36 trouvé 258,8

Amide : recristallisé dans le benzène, poudre incolore, F_{inst} 159°

Analyse : $C_{17}H_{25}ON$ (257,36) N % calculé 5,44 trouvé 5,41

Acide δ-(diméthyl-3.4 phényl) valérique (XXXV)

- γ-(diméthyl-3.4 benzoyl) butyrate d'éthyle (VII)

On condense l'o-xylène avec le chlorure-ester éthylique glutarique au moyen du chlorure d'aluminium en solution dans le sulfure de carbone. Le complexe est solide et brun. On effectue la série des traitements habituels, coloration jaune orangée dans le sulfure de carbone. On obtient l ester (VII) E_{12} 216°, rendement 68,4 %, huile incolore.

Analyse : $C_{15}H_{20}O_3$ (248,31) C % calculé 72,55 trouvé 73,1
H % calculé 8,12 trouvé 7,99

- acide γ-(diméthyl-3.4 benzoyl) butyrique (XXI) (5)

Par saponification de l'ester (VII) on obtient l'acide cétonique avec un rendement de 99 %. On recristallise dans l'éther de pétrole poudre incolore F 118°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{13}H_{16}O_3$

calculé 220,26 trouvé 220,4

- acide δ-(diméthyl-3.4 phényl) valérique (XXXV) (5)

On réduit l'acide cétonique (XXI) par la méthode de Clemmensen-Martin. On obtient l'acide réduit (XXXV), $E_{17,5}$ 203°, rendement 97 %. On recristallise dans le mélange benzène-éther de

pétrole, F 66°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{13}H_{18}O_2$

calculé 206,27 trouvé 205,87

Acide δ-(diméthyl-2.4 phényl) valérique (XXXVI)

- γ-(diméthyl-2.4 benzoyl) butyrate d'éthyle (VIII)

On condense 25 g de métaxylène avec 42 g de chlorure-ester éthylique glutarique au moyen de 35 g de chlorure d'aluminium en solution dans le sulfure de carbone. Le complexe est visqueux de couleur brune. On fait la série de traitements habituels, coloration jaune dans le sulfure de carbone. On obtient 44 g d'ester E_{14} 200°, avec un rendement de 68 %, huile jaune, d_4^{22} 1,036, n_D^{22} 1,5100 R M : calculée 69,5 trouvée 71,5.

Analyse : $C_{15}H_{20}O_3$ (248,31) C % calculé 72,55 trouvé 72,7
H % calculé 8,12 trouvé 8,15

- acide γ-(diméthyl-2.4 benzoyl) butyrique (XXII)

Par saponification on obtient l'acide cétonique (XXII) avec un rendement de 98 %, paillettes incolores, recristallisées dans le mélange benzène-éther de pétrole, F 115°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{13}H_{16}O_3$

calculé 220,26 trouvé 220,95

- acide δ-(diméthyl-2.4 phényl) valérique (XXXVI)

On réduit l'acide cétonique (XXII) par la méthode de Clemmensen-Martin. On fait le traitement habituel, et on obtient l'acide réduit (XXXVI), E_{16} 206°, rendement 81 %, microcristaux, recristallisés dans le mélange benzène-éther de pétrole F 96°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{13}H_{18}O_2$

calculé 206,27 trouvé 205,35

Chlorure d'acide : par action du chlorure de thionyle sur l'acide (XXII), $E_{15,5}$ 167°, d_4^{19} 1,526, $n_D^{19,5}$ 1,0683, R M: calculée 63,5, trouvée 64,2.

Acide δ-(diméthyl 2.5 phényl) valérique (XXXVII)

- γ-(diméthyl-2.5 benzoyl) butyrate d'éthyle (IX)

On condense le paraxylène avec le chlorure-ester éthylique glutarique au moyen du chlorure d'aluminium en solution dans le sulfure de carbone. Le complexe est solide de couleur brune. On fait le traitement habituel, coloration orangée dans le sulfure de carbone. On obtient l'ester (IX), E_{17} 196°, rendement 69 %, huile jaune, d_4^{20} 1,142, n_D^{20} 1,5099, R M : calculée 69,5, trouvée 63,9.

Analyse : $C_{15}H_{20}O_3$ (248,31) C % calculé 72,55 trouvé 72,85
H % calculé 8,12 trouvé 8,31

- acide γ-(diméthyl-2.5 benzoyl) butyrique (XXIII) (5)

Par saponification de l'ester précédent (IX) on obtient avec 100 % de rendement l'acide attendu. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, cristaux incolores, F 73°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{13}H_{16}O_3$

calculé 220,26 trouvé 219,8

- acide δ-(diméthyl-2.5 phényl) valérique (XXXVII) (5) (38)

On réduit l acide cétonique précédent (XXIII), par la méthode de Clemmensen-Martin, on obtient l acide (XXXVII) avec 76 % de rendement. Par la technique de Wolff-Kishner-Minlon on obtient l'acide (XXXVII) avec 82 % de rendement. Dans les deux cas on effectue la série des traitements habituels. E_{18} 206°, poudre incolore, recristallisée dans l'éther de pétrole, F 37,5°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{13}H_{18}O_2$

calculé 206,27 trouvé 207,1

Chlorure d'acide : par action du chlorure de thionyle sur l'acide (XXXVII) on obtient le chlorure d'acide, E_{15} 164°, $d_4^{21,6}$ 1,066, $n_D^{18,5}$ 1,5290, R M: calculée 63,5, trouvée 64,7 .

Acide δ-(diéthyl-2.5 phényl) valérique (XXXVIII)

γ-(diéthyl-2.5 benzoyl) butyrate d'éthyle (X)

On condense le p-diéthyl benzène avec le chlorure-ester éthylique glutarique au moyen du chlorure d'aluminium en solution dans le sulfure de carbone. Le complexe est visqueux de couleur brune. On laisse réagir pendant douze heures. On effectue la suite des traitements habituels, coloration jaune dans le sulfure de carbone. On obtient l'ester (X) E_{18} 208°, rendement 89 % , huile jaune d_4^{20} 1,029, $n_D^{18,8}$ 1,5092, R M : calculée 79,7 , trouvée 78,7.

Analyse : $C_{17}H_{24}O_3$ (276,36) C % calculé 73,88 trouvé 73,3
H % calculé 8,75 trouvé 8,6

acide γ-(diéthyl-2.5 benzoyl) butyrique (XXIV)

Par saponification de l'ester précédent (X) on obtient l'acide attendu (XXIV). Cet acide est une huile visqueuse. On épuise au benzène, sèche la solution benzénique sur du sulfate de sodium et évapore le benzène sous vide, rendement 81 %, E_{15} 230°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{15}H_{20}O_3$

calculé 248,31 trouvé 247,89

acide δ-(diéthyl-2.5 phényl) valérique (XXXVIII)

On réduit l'acide cétonique précédent (XXIV) par la méthode de Clemmensen-Martin. On effectue la série des traitements habituels. En partant de 19 g d'acide (XXIV) on obtient 10 g d'acide (XXXVIII), rendement 56 %, E_{18} 219°, huile jaune, d_4^{20} 1,011, $n_D^{19,5}$ 1,5200, R M : calculée 70,2, trouvée 69,4 .

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{15}H_{22}O_2$

calculé 234,33 trouvé 235,2

Acide δ-(méthyl-3 méthoxy-4 phényl) valérique (XXXIX)

γ- méthyl-3 méthoxy-4 benzoyl) butyrate d'éthyle (XI)

On condense l'éther méthylique de l'orthocrésol avec le chlorure-ester éthylique glutarique au moyen du chlorure d'aluminium en solution dans le sulfure de carbone, coloration rouge ceri-

se du complexe qui est liquide. On effectue la série des traitements habituels, coloration orangée dans le sulfure de carbone. On obtient une huile jaune pâle qui cristallise lentement. On recristallise dans l'éther de pétrole et on obtient des aiguilles incolores. F 51°, E_{15} 220°.

Analyse : $C_{15}H_{20}O_4$ (264,31) C % calculé 68,16 trouvé 67,95
H % calculé 7,63 trouvé 7,5

Dinitro-2.4 phényl hydrazone. On recristallise dans le mélange alcool benzène et on a des aiguilles rouge-sang, F_{inst} 164°,

Analyse : $C_{21}H_{24}O_7N_4$ (444,43) N % calculé 12,61 trouvé 12,51

- **acide γ-(méthyl-3 méthoxy-4 benzoyl) butyrique (XXV)**

Par saponification de l'ester (XI) on obtient l'acide cétonique (XXV) avec 98 % de rendement. On recristallise dans le benzène, poudre incolore, F 105°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{13}H_{16}O_4$

calculé 236,26 trouvé 235,77

- **acide δ-(méthyl-3 méthoxy-4 phényl) valérique (XXXIX)**

On réduit l'acide cétonique (XXV) par la méthode de Clemmensen-Martin. On effectue la série des traitements habituels, rendement 100 %, E_{11} 207 8°,. Le produit cristallise spontanément. On recristallise dans l'éther de pétrole, paillettes incolores et après deux recristallisations lentes on obtient de grosses aiguilles, F 87,5°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{13}H_{18}O_3$

calculé 222,27 trouvé 223,1

Acide δ-(méthyl-3 méthyl mercapto-4 phényl) valérique (XL)

- **γ-(méthyl-3 méthyl mercapto-4 benzoyl) butyrate d'éthyle (XLI)**

On condense l'éther méthylique de l'orthothiocrésol avec le chlorure-ester éthylique glutarique au moyen du chlorure d'alumi-

nium et en solution dans le sulfure de carbone. Le complexe a une coloration violet foncé. On effectue la suite des traitements habituels ; on obtient l'ester (XII) E_{11} 204°, rendement 86 %, odeur faible, huile jaune, d_4^{22} 1,109, $n_D^{21,5}$ 1,5425, R M: calculée 78,7 trouvée 78,5 .

Analyse : $C_{15}H_{20}O_3S$ (280,31) S % calculé 11,41 trouvé 12,0

- **acide γ-(méthyl-3 méthyl mercapto-4 benzoyl) butyrique (XXVI)**

Par saponification de l'ester (XII) on obtient l'acide cétonique avec un rendement de 100 %. Ce sont des cristaux incolores très solubles dans le benzène bouillant. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, F 142°,

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{13}H_{16}O_3S$

calculé 252,30 trouvé 252,5

- **acide δ-(méthyl-3 méthyl mercapto-4 phényl) valérique (XL)**

On réduit l'acide cétonique (XXVI) par la méthode de Clemmensen-Martin. On effectue la série des traitements habituels, rendement 50 %. On recristallise dans l'éther de pétrole, ce sont des paillettes incolores, F 75°, E_{11} 223°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{13}H_{18}O_2S$

calculé 238,31 trouvé 239,1

Amide : paillettes nacrées et longues aiguilles fines très solubles dans le benzène. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, F 98°.

Analyse : $C_{13}H_{19}ONS$ (237,29) N % calculé 5,90 trouvé 5,88

Acide δ-(diméthoxy-3.4 phényl) valérique (XLI)

- **γ-(diméthoxy-3.4 benzoyl) butyrate d'éthyle (XIII)**

On condense 30 g de vératrol avec 38 g de chlorure-ester éthylique glutarique au moyen de 34 g de chlorure d'aluminium et en solution dans le sulfure de carbone, coloration brun-noir du complexe. On effectue la série des traitements habituels, coloration

brun-clair dans le sulfure de carbone. On obtient l'ester (XIII) E_{15} 242-3° rendement 63 %. On recristallise dans l'éther de pétrole, poudre incolore, F 55°.

Analyse : $C_{15}H_{20}O_5$ (280,31) C % calculé 67,27 trouvé 67,32
H % calculé 7,19 trouvé 7,02

- acide γ-(diméthoxy-3,4 benzoyl) butyrique (XXVII) (39) (40)

Par saponification de l'ester (XIII) on obtient avec un rendement de 100 % l'acide cétonique (XXVII), poudre incolore, recristallisée dans mélange benzène-éther de pétrole, F 142°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{13}H_{16}O_5$

calculé 252,26 trouvé 251,5

acide δ-(diméthoxy-3,4 phényl) valérique (XLI) (39)-(40)

Par la méthode de Clemmensen-Martin, on réduit l'acide cétonique (XXVII) en l'acide (XLI). On effectue la série des traitements habituels, E_{18} 246°, rendement 77 %, cristaux incolores, recristallisés dans le mélange benzène-éther de pétrole F 78°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{13}H_{18}O_4$

calculé 238,27 trouvé 237,92

Acide δ-(méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5 phényl) valérique (XLII)

- γ-(méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5 benzoyl) butyrate d'éthyle (XIV)

On condense l'éther éthylique du thymol avec le chlorure-ester éthylique glutarique au moyen du chlorure d'aluminium en solution dans le sulfure de carbone. Le complexe est solide et prend une teinte noire. On effectue la série des traitements habituels, coloration brun-clair dans le sulfure de carbone, on obtient l'ester (XIV), rendement 62 %, E_3 218°, huile jaune, d_4^{22} 1,062, $n_D^{21,6}$ 1,5164, R M : calculée 85,03 trouvée 85,6.

Analyse : $C_{18}H_{26}O_4$ (306,39) C % calculé 70,56 trouvé 70,42
H % calculé 8,55 trouvé 8,37

acide γ-(méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5 benzoyl) butyrique (XXVIII)

Par saponification de l'ester (XIV) on obtient l'acide cétonique (XXVIII) avec un rendement de 99 %, fines aiguilles incolores recristallisées dans le mélange benzène-éther de pétrole F 98°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{16}H_{22}O_4$

calculé 278,34 trouvé 276,7

acide δ-(méthyl-2 méthoxy-4 isopropyl-5 phényl) valérique (XLII)

On réduit l'acide cétonique (XXVIII) par la méthode de Clemmensen-Martin. On effectue la série des traitements habituels. En partant de 36 g d'acide cétonique, on obtient 12 g d'acide (XLII), rendement 35 %, E_{15} 225°, poudre incolore recristallisée dans le mélange benzène-éther de pétrole, F 75°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{16}H_{24}O_3$

calculé 264,35 trouvé 265,1

DEUXIEME PARTIE

Synthèse des benzocyclohepténones substitués par cyclisation des acides δ-phénylvalériques substitués.

Pour la nomenclature nous adoptons celle qui est préconisée par l'I.U.P.A.C. (21).

Dans la bibliographie nous n'avons trouvé que peu d'indications sur la cyclisation des acides δ phénylvalériques substitués. La cyclisation de l'acide δ phénylvalérique lui même a été effectuée pour la première fois par Kipping, Holl et Hunter (22) par l'intermédiaire de son chlorure et au moyen de la réaction de Friedel Crafts intra moléculaire avec un rendement assez médiocre. V. Braun et Stuckenschmidt (23) ont repris cette étude en vue d'étudier les propriétés de la «benzosuberone». Plus récemment Plattner (24) en appliquant la méthode des grandes dilutions obtient la benzosuberone avec 87 % de rendement. La diméthoxy-4'.5'.-benzo 1'.2'. 1.2 cyclohepténone-3 (LXXVII) a été obtenue avec de bons rendements par plusieurs auteurs soit par chauffage du chlorure de l'acide δ(diméthoxy 3.4 phényl) valérique sous vide (25) soit par chauffage de ce même acide avec P_2O_5 (26). La même méthode a été employée avec succès par Harworth et coll. (27) pour la synthèse de la triméthoxy 3'.4'.5' benzo 1'.2'. 1.2 cyclohepténone 3 (LXVII) à partir de laquelle ces auteurs espéraient pouvoir effectuer la synthèse de la colchicine et de la purpurogalline.

Ces faits nous permettent de constater que les acides 3.4 disubstitués sur le noyau se cyclisent avec beaucoup plus de facilité que les autres acides, quels que soient leurs substituants ou la position de ceux ci autre qu'en 3.4. Ce fait ne semble pas avoir été mis en évidence à ce jour. Nous avons vérifié dans notre travail avec la méthode utilisée par nous qu'il restait vrai, que les deux radicaux 3.4 substitués soient deux radicaux alcoylés, méthoxylés ou méthyl mercapto ou mixtes.

Gilmore et Horton (4) ayant utilisé avec succès l'acide polyphosphorique pour cycliser directement l'acide δ-phényl valérique avec 80 % environ de rendement, nous avons pensé que cette technique pouvait être appliquée aux acides δ-phényl valériques substitués et plus généralement aux acides δ-aryl valériques substitués et constituer une méthode générale de préparation des cycles à 7 chaînons accolés à des noyaux aromatiques condensés ou non et substitués en toutes positions. Cette technique simple et rapide consiste à dissoudre l'acide à cycliser dans une solution préparée à l'avance d'anhydride phosphorique en proportions données dans l'acide orthophosphorique, puis à chauffer 2 heures à 95-100°. Ceci n'est pas tout à fait général. En effet, il nous a été impossible de cycliser l'acide δ-p.anisyl valérique (XXXI), alors que l'acide diméthoxylé-3.4 donne le rendement maximum ; il en est de même pour l'acide δ-p.thioanisyl valérique (XXXII). D'autre part dans le cas de noyaux benzéniques polysubstitués par des radicaux dont un est ramifié (cas de l'acide δ-(isopropyl-5 méthoxy-4 méthyl-2 phényl) valérique (XLII), il semble qu'il y ait clivage du radical ramifié et résinification prononcée de l'acide résultant. Signalons également que la méthode à l'acide polyphosphorique n'est pas applicable à la série thiofénique et aux acides $C_4H_5CH_2S(CH_2)_2$ COOH et $C_6H_5(CH_2)_2COOH$ (28).

(LXVII) $R=R'=R''=OCH_3$ $R'''=H$

(LXVIII) $R=R'=R''=R'''=H$

(LXIX) $R'=CH_3$ $R=R''=R'''=H$

(LXX) $R'=C_2H_5$ $R=R''=R'''=H$

(LXXI) $R'=C(CH_3)_3$ $R=R''=R'''=H$

(LXXII) $R'=C_6H_{11}$ (cyclohexyl) $R=R''=R'''=H$

(LXXIII) $R'=R''=CH_3$ $R=R'''=H$

(LXXIV) $R'=R'''=CH_3$ $R=R''=H$

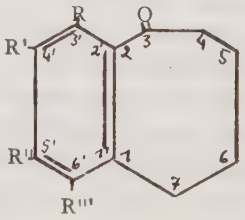
(LXXV) $R=R'''=CH_3$ $R'=R''=H$

(LXXVI) $R=R'''=C_2H_5$ $R'=R''=H$

(LXXVII) $R''=CH_3$ $R'=OCH_3$ $R=R'''=H$

(LXXVIII) $R''=CH_3$ $R'=SCH_3$ $R=R'''=H$

(LXXIX) $R'=R''=OCH_3$ $R=R'''=H$



Nous avons obtenu la benzo-1'.2'. 1.2 cyclohepténone-3 (LXVIII), la méthyl 4' benzo 1'.2', 1 2 cyclohepténone 3 (LXI X) 1 éthyl 4' benzo 1'.2', 1.2 cyclohepténone 3 (LXX), la tertiobutyl 4' benzo 1'.2', 1.2 cyclohepténone 3 (LXXI), la cyclohexyl-4' benzo 1'.2', 1.2 cyclohepténone 3 (LXXII), la diméthyl-4'.5', benzo 1'.2', 1.2 cyclohepténone-3 (LXXIII), la diméthyl-4'.6' benzo-1'.2', 1.2 cyclohepténone 3 (LXXIV), la diméthyl 3'.6' benzo-1.2', 1.2 cyclohepténone-3 (LXXV), la diéthyl-3'.6' benzo-1'.2', 1.2 cyclohepténone 3 (LXXVI), la méthoxy-4' méthyl 5' benzo-1'.2' 1.2 cyclohepténone 3 (LXXVII), la méthyl mercapto 4' méthyl 5' benzo 1'.2', 1.2 cyclohepténone 3 (LXXVIII), la diméthoxy-4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cyclohepténone-3 (LXXIX).

PARTIE EXPERIMENTALE

Benzo-1',2',1,2 cyclohepténone-3 (LXXVIII)

Pour cycliser l'acide δ-phényl valérique on utilise la méthode de Gilmore et Horton. Dans 290 ml d'acide orthophosphorique on ajoute par petites portions 450 g d'anhydride phosphorique. On chauffe une demi-heure en agitant de temps en temps le mélange. Pour 75 g d'acide δ-phényl valérique il faut 950 g de mélange phosphorique. En partant de 175 g d'acide δ-phényl valérique on prend 2.300 g de mélange phosphorique. On ajoute l'acide à cycliser par petites portions. La solution prend une teinte rouge orangé. Ensuite, on chauffe pendant deux heures au bain-marie et verse le mélange dans de l'eau froide. On épuise la solution au benzène, décante, lave à l'eau deux fois, lave à la soude pour enlever l'acide qui n'est pas cyclisé et lave encore à l'eau. On sèche sur sulfate de sodium. coloration brune et fluorescente verte dans le benzène. On évapore sous vide le benzène et obtient 108 g de cétone (LXXVIII) rendement 69 %. E_{20} 149°, huile incolore, $d_4^{19,8}$ 1,081. $n_D^{19,2}$ 1,5608 R M calculée 47,80, trouvée 47,20.

Analyse $C_{11}H_{12}O$ (160,21) C% calculé 82,46 trouvé 81,90
H% calculé 7,55 trouvé 7,49

Méthyl 4' benzo-1',2',1,2 cyclohepténone-3 (LXIX)

On cyclise l'acide δ-(méthyl-4 phényl) valérique par la méthode de Gilmore et Horton. En prenant 32 g d'acide à cycliser et 386 g de mélange phosphorique. coloration rouge-foncé du mélange. On décompose à l'eau chaude et effectue la série des traitements habituels. coloration rouge orangé dans le benzène. On obtient 19 g de cétone, rendement 78 %. E_{12} 158°, huile jaune pâle, $n_D^{22,2}$ 1,5571, d_4^{23} 1,054, R M : calculée 51,8, trouvé 52,9.

Analyse : $C_{12}H_{14}O$ (174,23) C % calculé 82,72 trouvé 82,80
H % calculé 8,10 trouvé 8,11

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : fines aiguilles orangées très peu solubles dans l'alcool bouillant. On recristallise dans le mélange alcool-benzène, F_{inst} 218°5.

Analyse : $C_{18}H_{18}O_4N_4$ (354,36) N % calculé 15,81 trouvé 15,82

Oxime : fines aiguilles incolores recristallisées dans le benzène et l'éther de pétrole, F_{inst} 143°,

Analyse : $C_{12}H_{15}ON$ (189,25) N% calculé 7,40 trouvé 7,35

Semicarbazone : cristaux incolores recristallisés dans l'alcool F_{inst} 204°.

Analyse : $C_{13}H_{17}ON_3$ (231,29) N % calculé 18,17 trouvé 18,20

Ethyl-4' benzo-1',2',1.2 cyclohepténone-3 (LXX)

On cyclise l'acide δ-(éthyl-4 phényl) valérique par la méthode de Gilmore et Horton. En partant de 25 g d'acide à cycliser, on prend 308 g du mélange phosphorique, coloration brune du mélange. On effectue la série des traitements habituels, coloration jaune dans le benzène. On obtient 22 g de cétone (LXX), rendement 97 % huile incolore, $E_{17,8}$ 168°, $d_4^{20,5}$ 1,042, $n_D^{16,6}$ 1,5560, R M ; calculée 56,4, trouvée 57,7.

Analyse : $C_{13}H_{16}O$ (188,26) C % calculé 82,93 trouvé 82,83
H % calculé 8,57 trouvé 8,60

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : cristaux rouge vermillon recristallisés dans le mélange alcool benzène, F_{inst} 191°.

Analyse : $C_{19}H_{20}O_4N_4$ (368,38) N % calculé 15,21 trouvé 15,10

Semicarbazone : poudre incolore recristallisée dans l'alcool aqueux F_{inst} 157°,

Analyse : $C_{14}H_{19}ON_3$ (245,32) N % calculé 17,13 trouvé 17,20

Oxime : poudre incolore recristallisée dans le benzène et l'éther de pétrole, F_{inst} 115°,

Analyse : $C_{13}H_{17}ON$ (203,27) N % calculé 6,89 trouvé 6,80

Tertiobutyl-4' benzo-1',2',1.2 cycl chepténone-3 (LXXI)

On cyclise 20 g d'acide δ-(tertiobutyl-4 phényl) valérique par la méthode de Gilmore et Horton au moyen de 217 g de mélange

phosphorique coloration rouge brun du mélange. On chauffe un peu sur un bec Bunsen et effectue la série des traitements habituels, coloration orangée dans le benzène. On obtient 11 g de cétone (LXXI), rendement 60 % E_{15} 178 179°, huile jaune d_4^{23} 1,024 $n_D^{20,2}$ 1,5481, R M : calculée 65,6, trouvée 66,7.

Analyse : $C_{15}H_{20}O$ (216,31) C % calculé 83,28 trouvé 83,30
H % calculé 9,32 trouvé 9,23

Oxime : cristaux incolores recristallisés dans l'éther de pétrole, F inst 171°,

Analyse $C_{15}H_{21}ON$ (231,33) N % calculé 6,05 trouvé 6,0

Cyclohexyl-4' benzo 1',2',1,2 cyclohepténone-3 (LXXVII)

On cyclise 13 g d'acide δ-(cyclohexyl-4 phényl) valérique par la méthode de Gilmore et Horton au moyen de 115 g de mélange phosphorique. On agite énergiquement le mélange, coloration brun-rouge du mélange. On effectue la série des traitements habituels, coloration brune dans le benzène. En faisant le lavage à la soude, on a une émulsion que l'on détruit par de l'eau salée. On obtient 10 g de cétone (LXXII) rendement 83 %, c'est une huile jaune assez visqueuse, d'odeur fruitée agréable mais très forte. d_4^{22} 1,0479, $n_D^{21,5}$ 1,560, R M calculée 72,7, trouvée 74,5 E_3 165°

Analyse : $C_{17}H_{22}O$ (242,35) C % calculé 84,25 trouvé 84,30
H % calculé 9,15 trouvé 9,10

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : fines aiguilles enchevêtrées jaunes recristallisées dans le mélange alcool-benzène, F_{inst} 221°,

Analyse : $C_{23}H_{26}O_4N_4$ (422,47) N % calculé 13,26 trouvé 13,24

Oxime : poudre incolore recistallisée dans l'éther de pétrole, F 119°.

Analyse : $C_{17}H_{23}ON$ (257,36) N % calculé 5,44 trouvé 5,46

Diméthyl-4',5' benzo 1',2', 1,2 cyclohepténone-3 (LXXIII)

On cyclise 21 g d'acide δ-(diméthyl-3,4 phényl) valérique par la méthode de Gilmore et Horton au moyen de 259 g de mélange

phosphorique. L'acide est réduit en poudre avant d'être ajouté. Le mélange prend une coloration rouge orangé . On effectue la série de traitements habituels, coloration brune dans le benzène. On obtient 16 g de cétone (LXXIII), rendement 84 %, huile incolore, $E_{16,5}$ 175°, d_4^{21} 1,061, $n_D^{20,2}$ 1,5637, R M: calculée 56,4 trouvée 57,8

Analyse : $C_{13}H_{16}O$ (188,26) C % calculé 82,93 trouvé 82,81
H % calculé 8,57 trouvé 8,60

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : fines aiguilles rouge brique très peu solubles dans l'alcool bouillant, recristallisées dans le mélange alcool-benzène, F_{inst} 229,5°

Analyse : $C_{19}H_{20}O_4N_4$ (368,38) N % calculé 15,21 trouvé 15,25

Semicarbazone : paillettes incolores solubles dans l'alcool bouillant, F_{inst} 226°.

Analyse : $C_{14}H_{19}ON_3$ (245,32) N % calculé 17,13 trouvé 17,17

Oxime : paillettes incolores très solubles dans le benzène bouillant, recristallisées dans le mélange benzène-éther de pétrole, F_{inst} 146,5°,

Analyse : $C_{13}H_{17}ON$ (203,27) N % calculé 6,89 trouvé 6,82

Diméthyl-4'.6' benzo-1'.2', 1.2 cyclohepténone-3 (LXXIV)

On cyclise 22 g d'acide δ-(diméthyl-2.4 phényl) valérique par la méthode de Gilmore et Horton au moyen de 240 g de mélange phosphorique, qui prend une teinte rouge orangé. Il faut chauffer à 100° environ. On effectue la série des traitements habituels, coloration jaune dans le benzène. On obtient 10 g de cétone, (LXXIV), rendement 63 %, $E_{14,3}$ 167°, huile incolore, d_4^{21} 1,050, $n_D^{18,9}$ 1,5595, R M: calculée 56,34 trouvée 56,44

Analyse : $C_{13}H_{16}O$ (188,26) C % calculé 82,93 trouvé 82,86
H % calculé 8,57 trouvé 8,63

Dinitro 2.4 phénylhydrazone : paillettes orangées solubles dans l'alcool, recristallisées dans l'alcool aqueux, F_{inst} 258°

Analyse : $C_{19}H_{20}O_4N_4$ (368,38) N % calculé 15,21 trouvé 15,8

Semicarbazone : cristaux incolores recristallisés dans l'alcool, F inst 236°.

Analyse : $C_{14}H_{19}ON_3$ (245,32) N % calculé 17,13 trouvé 17,22

Oxime : fines aiguilles incolores très solubles dans le benzène chaud, recristallisées dans le mélange benzène-éther de pétrole, F_{inst} 149°,

Analyse : $C_{13}H_{17}ON$ (203,27) N % calculé 6,89 trouvé 6,83

Diméthyl-3',6' benzo-1'.2', 1.2 cyclohepténone-3 (LXXV)

On cycliste l'acide δ-(diméthyl-2.5 phényl) valérique par la méthode de Gilmore et Horton. Le mélange prend une teinte brune. On obtient la cétone (LXXV), rendement 62 %, E_{16} 159°, huile incolore, d_4^{23} 1,042, $n_D^{22,4}$ 1,5500, R M: calculée 56,44 trouvée 57,34

Analyse : $C_{13}H_{16}O$ (188,26) C % calculé 82,93, trouvé 82,98
H % calculé 8,57 trouvé 8,53

Ne donne ni oxime, ni semicarbazone.

Diéthyl-3',6' benzo 1'.2', 1.2 cyclohepténone-3 (LXXVI)

On cyclise l'acide δ-(diéthyl-2.5 phényl) valérique par la méthode de Gilmore et Horton. En partant de 10 g d'acide (XXXVIII) on prend 100 g de mélange phosphorique. Le mélange prend une teinte jaune clair, on chauffe à 110-115°. On effectue la série des traitements habituels, coloration brun clair dans le benzène. On obtient de la cétone (LXXVI), rendement 44,5 %, E_{17} 171°, huile jaune pâle, d_4^{19} 1,014, $n_D^{18,6}$ 1,5445, R M calculée 65,6 trouvée 66,9 ,

Analyse : $C_{15}H_{20}O$ (216,32) C % calculé 83,28 trouvé 83,12
H % calculé 9,32 trouvé 9,40

Méthoxy-4' méthyl-5' benzo-1',2', 1.2 cycl chepténone-3 (LXXVII)

On cyclise 14 g d'acide δ-(méthyl-3 méthoxy-4 phényl) valérique par la méthode de Gilmore et Horton au moyen de 150 g de mélange phosphorique, coloration rouge foncé du mélange. On effectue la série des traitements habituels, coloration jaune dans le benzène. On obtient de la cétone (LXXVII) rendement 60 %, E_{14} 177°, paillettes incolores recristallisées dans l'éther de pétrole F 58°.

Analyse : $C_{13}H_{16}O_2$ (204,26) C % calculé 76,44 trouvé 76,89
H % calculé 7,90 trouvé 7,96

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : fines aiguilles rouge orangé très peu solubles dans l'alcool bouillant, recristallisées dans le mélange alcool-benzène, F_{inst} 216°.

Analyse : $C_{19}H_{20}O_5N_4$ (384,38) N % calculé 14,58 trouvé 14,64

Semicarbazone : cristaux incolores très solubles dans l'alcool recristallisés dans l'alcool aqueux, F_{inst} 216°.

Analyse : $C_{14}H_{19}O_2N_3$ (261,32) N % calculé 16,08 trouvé 15,99

Oxime : cristaux incolores très solubles dans le benzène, recristallisés dans le mélange benzène-éther de pétrole, F_{inst} 147,5°.

Analyse : $C_{13}H_{17}O_2N$ (219,37) N % calculé 6,39 trouvé 6,41

Méthylmercapto-4' méthyl-5' benzo-1',2', 1.2 cyclohepténone-3 (LXXVIII)

On cyclise 8 g d'acide δ-(méthyl-3 méthylmercapto-4 phényl) valérique par la méthode de Gilmore et Horton au moyen de 90 g de mélange phosphorique, coloration brun rouge du mélange. On effectue la série des traitements habituels, coloration brune dans le benzène. On obtient 6 g de cétone (LXXVIII), $E_{10,5}$ 195°, huile jaune d'odeur désagréable, d_4^{20} 1,116, n_D^{20} 1,6029, R M : calculée 65,6 trouvée 67,5.

Analyse : $C_{13}H_{16}OS$ (220,26) S % calculé 14,52 trouvé 14,55
C % calculé 70,89 trouvé 71,22
H % calculé 7,32 trouvé 7,29

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : paillettes rouges recristallisées dans l'alcool, F_{inst} 213°,

Analyse : $C_{19}H_{20}O_4N_4S$ (400,38) N % calculé 13,99 trouvé 14,08

Semicarbazone : cristaux incolores recristallisés dans l'alcool, F_{inst} 212°,

Analyse : $C_{14}H_{19}ON_3S$ (277,32) N % calculé 15,15 trouvé 15,20

Oxime : cristaux incolores recristallisés dans l'éther de pétrole F_{inst} 140°,

Analyse : $C_{13}H_{17}ONS$ (235,27) N % calculé 5,95 trouvé 6,0

Diméthoxy-4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cyclohepténone-3 (LXXIX)

On cyclise 52 g d'acide δ-(diméthoxy-3.4 phényl) valérique par la méthode de Gilmore et Horton au moyen de 508 g de mélange phosphorique. Le mélange prend une teinte rouge groseille. On effectue la série des traitements habituels, coloration brune dans le benzène. On obtient la cétone (LXXIX), rendement 87 %, $E_{14,8}$ 205°, On recristallise la cétone dans l'éther de pétrole, F 63,5° (déjà décrit dans la bibliographie 63-64°) (26).

Analyse : $C_{13}H_{16}O_3$ (220,26) C % calculé 70,89 trouvé 70,21
H % calculé 7,32 trouvé 7,29

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : cristaux rouges recristallisés dans l'alcool, F_{inst} 230°.

Analyse : $C_{19}H_{20}O_6N_4$ (400,38) N % calculé 13,99 trouvé 14,09

Semicarbazone : cristaux incolores recristallisés dans l'alcool, F_{inst} 187°.

Analyse : $C_{14}H_{19}O_3N_3$ (277,32) N % calculé 15,15 trouvé 15,07

Oxime : cristaux incolores recristallisés dans l'éther de pétrole, F_{inst} 148°,

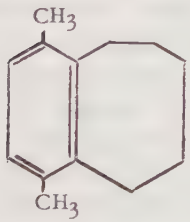
Analyse : $C_{13}H_{17}O_3N$ (235,27) N % calculé 5,95 trouvé 5,90

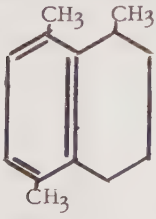
TROISIEME PARTIE

Le benzo-1',2', 1.2 cycloheptène a été préparé pour la première fois par Borsche et Roth (29) par réduction selon la méthode de Clemmensen de la benzocyclohepténone et dénommé par ces auteurs «phènhepta méthylène» ; v. Braun et Stuckenschmidt ont repris ultérieurement et amélioré cette méthode (23). Ils ont appelé l'hydrocarbure obtenu le benzosubérane.

Plus récemment Plattner (24) a mis au point la réduction de la «benzosubérone» au moyen de la méthode de Clemmensen-Martin (30) et obtenu le «benzosubérane» avec 95 % de rendement (E_{13} 99,8-100°, n_D^{20} 1,552, d_4^{20} 0,9702, R M : calculée 47,20, trouvée 48,09. Cet auteur (24) a étudié l'hydrogénation du noyau et obtenu l'hexahydrobenzosubérane. Notons que cet auteur a réduit la benzosubérone au moyen de la méthode de Wolff-Kishner avec un très mauvais rendement. Nous avons adopté la dénomination et la numérotation de L. Palfray (31) qui est conforme aux nouvelles règles éditées par l'I.U.P.A.C. (21).

Peu de dérivés substitués alcoylés du benzocycloheptène sont connus, v. Braun et Kuhn (32) ont décrit la synthèse du diméthyl-3',6'.benzo-1',2', 1.2 cycloheptène par réaction de Friedel-Crafts intramoléculaire sur le chlorure d'ε-(diméthyl-2.5 phényl) pentyle mais aucune confirmation de la structure de l'hydrocarbure obtenu n'a été donnée par les auteurs. D'après ce que nous savons de l'action «isomérisante» du chlorure d'aluminium dans ce genre d'alcoylation qu'elles soient inter- ou intramoléculaires, nous pensons que l'hydrocarbure de v. Braun et Kuhn n'est pas un corps pur mais un mélange de l'hydrocarbure fondamental et d'hydrocarbures tétraliniques triméthylés produits par suite du phénomène de transposition de cycle, l'isomère le plus probable étant le triméthyl-1.5.8 tétraline.





La substitution du noyau benzocyclohepténique au moyen de la réaction de Friedel-Crafts a été étudiée par P. Cagniant (33) qui a obtenu une série d'acétyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène.

Dans le présent travail, nous avons utilisé pour réduire les cétones obtenues la méthode de Clemmensen-Martin qui s'applique à toutes les cétones et celle de Wolff-Kishner-Minlon qui est seulement applicable aux dérivés alcoylés à l'exclusion de composés méthoxylés transformés par «déméthylation» du groupement méthoxy en composés hydroxylés correspondants. Notons que la modification de Minlon, de la méthode initiale de Wolff-Kishner permet d'obtenir des rendements presque quantitatifs, alors que Plattner (24) appliquant la technique primitive non modifiée n'a pas pu réduire la benzocyclohepténone. Nous devons signaler que la modification de Minlon doit être effectuée après avoir d'abord dissous complètement la cétone à réduire dans le diéthylène glycol (en chauffant si nécessaire) avant d'ajouter l'hydrate d'hydrazine et aussitôt homogénéiser par une vive agitation. Ceci permet d'éviter la formation de cétazine non réductible. On chauffe 3 à 4 heures à reflux au bain d'huile, laisse refroidir, ajoute la potasse en pastilles chauffe encore deux heures au reflux, puis chasse l'eau pendant une heure. On traite ensuite par l'eau, l'acide chlorhydrique, et le benzène. Nous avons ainsi obtenu le benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXX), le méthyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXI) l'éthyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXII), le tertiobutyl -4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXIII), le cyclohexyl-4' benzo 1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXIV), le diméthyl-4'.5', benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXV), le diméthyl-4'.6' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXVI), le méthoxy-4' méthyl-5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXVII), le méthylmercapto-4' méthyl-5' benzo-1'2' 1.2 cycloheptène (LXXXVIII), le diméthoxy-4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXIX), le dihydroxy-4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (XC).

(LXXX) $R=R'=R''=R'''=H$

(LXXXI) $R'=CH_3$ $R=R''=R'''=H$

(LXXXII) $R'=C_2H_5$ $R=R''=R'''=H$

(LXXXIII) $R'=C(CH_3)_3$ $R=R''=R'''=H$

(LXXXIV) $R'=C_6H_{11}$ (cyclohexyl) $R=R''=R'''=H$

(LXXXV) $R'=R''=CH_3$ $R=R'''=H$

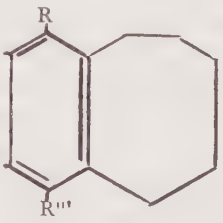
(LXXXVI) $R'=R'''=CH_3$ $R=R''=H$

(LXXXVII) $R'=OCH_3$ $R''=CH_3$ $R=R'''=H$

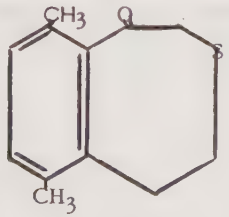
(LXXXVIII) $R'=SCH_3$ $R''=CH_3$ $R=R'''=H$

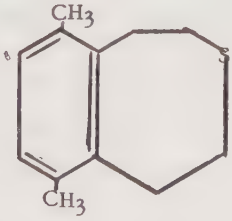
(LXXXIX) $R'=R''=OCH_3$ $R=R'''=H$

(XC) $R'=R''=OH$ $R=R'''=H$



Nous avons essayé de réduire le diméthyl-3'.6', benzo-1'.2', 1.2 cyclohepténone-3 (LXXV), mais nous n'avons pu obtenir ni par la méthode de Clemmensen-Martin ni par celle de Wolff-Kishner-Minlon que des traces de l'hydrocarbure correspondant diméthyl-3'. 6' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène. Nous ne voyons d'autres explications à donner à cet échec que l'empêchement stérique dû au groupement méthyl-3' et celui dû au cycle cyclohepténique. Le groupement cétonique étant ainsi «protégé» en quelque sorte et ne pouvant entrer en réaction avec le réactif. Par contre, les cétones benzocyclohepténiques diméthylées en 4',5' ou 4'.6' qui n'ont pas de groupement méthyle au voisinage immédiat du groupement cétonique se réduisent très facilement, ce qui appuie notre hypothèse. Toutefois nousdevons signaler que dans le cas du benzo-4.5 thia-1 cycloheptène le sulfure semi-aromatique 3'.6' diméthylé a pu être obtenu avec de bons rendements, par réduction de la diméthyl-3' 6' benzo-4.5 thia-1 cyclohepténone-6 (34). Ceci pourrait provenir d'un empêchement stérique moindre dû à une conformation spatiale différente dans les cycles thia-1 cyclohepténiques accolés en 4.5 avec un noyau benzénique.





PARTIE EXPERIMENTALE

Benzo-1',2', 1,2 cycloheptène (LXXX)

On obtient cet hydrocarbure par réduction selon la méthode de Clemmensen-Martin de la benzo-1',2', 1,2 cyclohepténone-3. On prend 200 g de zinc amalgamé, ajoute 60 ml d'eau et 60 ml d'acide chlorhydrique. On dissout la cétone dans le toluène et chauffe le tout pendant 8 jours en ajoutant 20 ml d'acide chlorhydrique toutes les 10 heures. On effectue ensuite la série des traitements habituels. Nous avons remarqué que la réduction de Clemmensen-Martin donne de bons rendements si on laisse réagir pendant plusieurs jours. En partant de 108 g de cétone (LXVIII) on obtient 80 g d'hydrocarbure (LXXX), rendement 82 %, E_{14} 99°. Il reste environ 5 g de résine dans le ballon de distillation. $d_4^{21,5}$ 0,968, $n_D^{20,5}$ 1,5491, R M. calculée 47,19, trouvée 47,7. Nous avons étudié la réduction de la benzo-1',2', 1,2 cyclohepténone-3 au moyen de la méthode de Wolff-Kishner-Minlon et obtenu le benzo-1',2', 1,2 cycloheptène avec 96 % de rendement.

Analyse . $C_{11}H_{14}$ (146,22) C % calculé 90,35 trouvé 89,98
H % calculé 9,65 trouvé 9,58

Méthyl-4' benzo 1',2', 1,2 cycloheptène (LXXI)

On prépare cet hydrocarbure par réduction de la méthyl-4' benzo-1',2', 1,2 cyclohepténone-3 (LXIX) au moyen de la technique de Wolff-Kishner-Minlon. En partant de 35 g de cétone (LXIX), de 270 ml de diéthylène glycol, de 27 ml d'hydrate d'hydrazine et après avoir effectué la série des traitements habituels, on obtient 29 g d'hydrocarbure (LXXXI), rendement 90 %, liquide incolore, $E_{13,3}$ 114,5°, d_4^{22} 0,948, $n_D^{21,1}$ 1,5381, R M. calculée 51,8, trouvée 53

Analyse : $C_{12}H_{16}$ (160,25) C % calculé 89,94 trouvé 90,07
H % calculé 10,06 trouvé 9,98

Ethyl-4' benzo 1',2', 1,2 cycloheptène (LXXXII)

Par réduction de l'éthyl-4' benzo-1',2', 1,2 cyclohepténone-3 au moyen de la technique de Wolff-Kishner-Minlon, on obtient l'hy-

drocarbure attendu (LXXXII), On obtient l'hydrocarbure. rendement 45 %, E_{14} 127°, liquide incolore $d_4^{22,1}$ 0,943, $n_D^{20,4}$ 1,5337, R M calculée 56,4, trouvée 56,07.

Analyse : $C_{13}H_{18}$ (174,27) C% calculé 89,59 trouvé 90,39
H% calculé 10,41 trouvé 10,35

Tertiobutyl 4' benzo 1',2', 1.2 cycloheptène (LXXXIII)

On réduit la cétone (LXXI) selon la méthode de Clemmensen Martin mais en chauffant pendant 8 jours. On effectue la série des traitements habituels. On obtient l'hydrocarbure (LXXXIII), rendement 54 %, E_{20} 159°, on a 2 g de résine dans le ballon de distillation. d_4^{19} 0,967 $n_D^{18,6}$ 1,5382, R M : calculée 65,6 trouvée 65,04, liquide incolore d'odeur agréable caractéristique.

Analyse : $C_{15}H_{22}$ (202,33) C % calculé 89,04 trouvé 89,84
H % calculé 10,96 trouvé 10,90

Cyclohexyl-4' benzo-1',2', 1.2 cycloheptène (LXXXIV)

On réduit la cyclohexyl-4' benzo-1',2', 1.2 cyclohepténone-3 selon la technique de Wolff-Kishner-Minlon. On obtient l'hydrocarbure (LXXXIV), rendement 80 %, E_3 125°. On a effectué la série des traitements habituels. Huile jaune pâle d'odeur faible, fluorescence violette. d_4^{21} 0,980, $n_D^{20,4}$ 1,5455 R M : calculée 72,7, trouvée 73,7.

Analyse : $C_{17}H_{24}$ (228,36) C % calculé 89,41 trouvé 90,12
H % calculé 10,59 trouvé 10,51

Diméthyl-4',5' benzo-1',2', 1.2 cycloheptène (LXXXV)

On obtient cet hydrocarbure en réduisant la diméthyl-4',5 benzo-1',2', 1.2 cyclohepténone-3 par la méthode de Clemmensen Martin. En partant de 15 g de cétone (LXXIII), on obtient 12 g d'hydrocarbure (LXXXV), rendement 86 %, E_{25} 143°, recristallise l'hydrocarbure dans l'alcool sous forme de paillettes incolores F 57°.

Analyse : $C_{13}H_{18}$ (174,27) C % calculé 89,59 trouvé 89,09
H % calculé 10,41 trouvé 10,90

Diméthyl-4'.6' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXVI)

Par réduction de la diméthyl-4'.6 benzo-1'.2', 1.2 cyclohepténone-3 selon la méthode de Clemmensen-Martin, on obtient l'hydrocarbure (LXXXVI). On obtient l'hydrocarbure (LXXXVI), rendement 81 %, liquide incolore d'odeur faible, E_{15} 136°, d_4^{20} 0,958, $n_D^{19,6}$ 1,5450, R M : calculée 56,4 trouvée 57,2.

Analyse : $C_{13}H_{18}$ (174,27) C % calculé 89,59 trouvé 90,18
H % calculé 10,41 trouvé 10,35

Méthoxy-4' méthyl 5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXVII)

On réduit la cétone (LXXVII) au moyen de la méthode de Clemmensen-Martin. On effectue la série des traitements habituels. Préparé à partir de 6 g de cétone (LXXVII), on obtient 5 g d'hydrocarbure (LXXXVII), rendement 89 %, E_{15} 147°, liquide incolore d'odeur agréable faible. d_4^{20} 1,011 n_D^{19} 1,5465, R M : calculée 58,0 trouvée 59,2.

Analyse : $C_{13}H_{18}O$ (190,27) C % calculé 82,06 trouvé 82,46
H % calculé 9,54 trouvé 9,60

Méthylmercapto-4' méthyl-5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXVIII)

Par réduction de la méthylmercapto-4' méthyl-5' benzo-1'.2' 1.2 cyclohepténone-3, on obtient l'hydrocarbure (LXXXVIII) au moyen de la méthode de Clemmensen-Martin. On obtient l'hydrocarbure (LXXXVIII) d'odeur désagréable, rendement 56 %, E_{17} 155°, d_4^{21} 1,014, n_D^{21} 1,5710, R M : calculée 65,6 trouvée 66,7

Analyse : $C_{13}H_{18}S$ (206,27) S % calculée 15,50 trouvé 15,51
C % calculée 75,69 trouvé 75,37
H % calculé 8,80 trouvé 8,82

Diméthoxy-4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXIX)

On réduit la diméthoxy-4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cyclohepténone-3 par la méthode de Clemmensen-Martin. Après avoir effectué la série des traitements habituels on obtient l'hydrocarbure (LXXXIX), rendement 88 %, E_{15} 167°. L'hydrocarbure cristallise sous forme de cristaux. On le recristallise dans l'alcool aqueux, F 45°.

Analyse : $C_{13}H_{18}O_2$ (206,27) C % calculé 75,69 trouvé 75,12
H % calculé 8,80 trouvé 8,79

Dihydroxy-4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (XC)

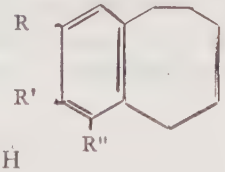
On déméthyle le diméthoxy-4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène. On dissout 12 g d'hydrocarbure (LXXXIX), dans 70 ml d'acide acétique glacial, ajoute 50 g d'acide bromhydrique fumant chauffe à reflux pendant 5 heures : coloration brun-rouge du mélange. Après deux heures de chauffe, on ajoute 40 g d'acide bromhydrique et ajoute de l'acide acétique de façon que le mélange redevienne homogène. Après refroidissement on ajoute de l'eau et épuise au benzène. On lave plusieurs fois l'eau, fait un traitement à la potasse. La solution basique renferme le diphénol. On acidifie par de l'acide chlorhydrique et épuise au benzène. On sèche la solution benzénique sur sulfate de sodium et évapore sous vide le benzène. On obtient 8,6 g de produit (XC), rendement 99 %, on recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, fines aiguilles, F 105°.

Analyse : $C_{11}H_{14}O_2$ (178,22) C % calculé 74,13 trouvé 74,54
H % calculé 7,92 trouvé 7,97

QUATRIEME PARTIE

Etude de la substitution de quelques hydrocarbures benzocyclohepténiques au moyen de la réaction de Friedel-Crafts.

Nous avons étudié la réactivité de quelques benzocycloheptènes 4' susbtitués vis à vis de la réaction d'acylation de Friedel-Crafts. La réaction semble univoque comme nous l'avons démontré pour le méthyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (35). Nous avons ainsi condensé avec le chlorure d'acétyle : le benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène et obtenu l'acétyle-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (XCI) déjà signalé dans la bibliographie. Cette cétone a été réduite en éthyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (XCII) préparée par ailleurs par synthèse à partir de l'éthyl benzène (voir page 57) de ce travail. Avec le méthyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (XCIII) et le chlorure d'acétyle nous obtenons la cétone (XCIV) acétyl-5' méthyl-4' benzo-1',2', 1.2 cycloheptène difficilement reduite en le dérivé éthylé (XCV) correspondant. La condensation du chlorure de butyryle avec (XCIII) donne le butyryl-5' méthyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (XCVI) réduit assez difficilement par réaction de Wolff-Kishner Minlon en butyl 5' méthyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (XCVII). De meme l'éthyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (XCII) dans les mêmes conditions conduit à l'acétyl-5' éthyl 4' benzo 1'.2', 1.2 cycloheptène (XCVIII), réduit avec un rendement assez médiocre en diéthyl-4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (XCIX).



(XCI) $R=COCH_3$ $R'=R''=H$

(XCII) $R=C_2H_5$ $R'=R''=H$

(XCIII) $R=CH_3$ $R'=R''=H$

(XCIV) $R=CH_3$ $R'=COCH_3$ $R''=H$

(XCV) $R=CH_3$ $R'=C_2H_5$ $R''=H$

(XCVI) $R=CH_3$ $R'=CO(CH_2)_2CH_3$ $R''=H$

(XCVII) $R=CH_3$ $R'=(CH_2)_3CH_3$ $R''=H$

(XCVIII) $R=C_2H_5$ $R'=COCH_3$ $R''=H$

(XCIX) $R=R'=C_2H_5$ $R''=H$

(C) $R=R'=CH_3$ $R''=H$

(CI) $R=R'=CH_3$ $R''=COCH_3$

(CII) $R=R'=CH_3$ $R''=C_2H_5$

(CIII) $R=R''=CH_3$ $R'=H$

(CIV) $R=R''=CH_3$ $R'=COCH_3$

(CV) $R=R''=CH_3$ $R'=C_2H_5$

Le diméthyl-4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (C) donne avec un bon rendement l'acétyl-6' diméthyl-4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (CI), dont la réduction en dérivé éthylé correspondant n'a pu être réalisé de façon satisfaisante (obtention d'un mélange de cétone (CI) et de l'hydrocarbure correspondant très difficilement séparable ; ce fait est probablement dû à l'empêchement stérique considérable au sommet 3' ou 6' (CII)).

Avec le diméthyl-4'.6' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (CIII) la réaction de Friedel-Crafts avec le chlorure d'acétyle nous donne l'acétyl-5' diméthyl-4'.6' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (CIV) réduit facilement au moyen de la méthode de Clemmensen-Martin ou de Wolff-Kishner-Minlon en diméthyl-4'.6' éthyl-5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (CV). Nous attribuons cette structure à cet hydrocarbure de préférence à celle du diméthyl-4'.6' éthyl-3' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène en tenant compte de la réactivité moindre du sommet 3' (51) et de la quasi non réductibilité des cétones 3' ou 6' substitués alors que la cétone (CIV) a pu être réduite assez facilement en hydrocarbure éthylé correspondant. Le diméthoxy-4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène se refuse à toutes condensation avec le chlorure d'acétyle.

PARTIE EXPERIMENTALE

Acétyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (XCI)

On condense le benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène avec le chlorure d'acétyle au moyen du chlorure d'aluminium et en solution dans le sulfure de carbone. Le complexe est liquide et de couleur brune. On laisse réagir pendant 48 heures et effectue la série des traitements habituels, coloration brun clair dans le sulfure de carbone. On obtient le dérivé acétylé (XCI), rendement 89 %, E_{14} 169°, d_4^{21} 1,047, $n_D^{17,3}$ 1,5611, R M : caclculée 56,4, trouvée 57,9.

Analyse : $C_{13}H_{16}O$ (188,26) C % calculé 82,93 trouvé 83,45
H % calculé 8,57 trouvé 8,61

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : cristaux rouge brique recristallisés dans l'alcool, F_{inst} 214°,

Analyse : $C_{19}H_{20}O_4N_4$ (378,46) N % calculé 14,81 trouvé 14,87

Cétazine : obtenue lors de la réduction par Wolff-Kishner-Minlon, poudre jaune recristallisée dans l'éther de pétrole, F 136°.

Analyse $C_{26}H_{32}N_2$ (372,53) N % calculé 7,52 trouvé 7,49

Ethyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (XCII)

On réduit la cétone précédente (XCI) au moyen de la technique de Wolff-Kishner-Minlon. On effectue la série des traitements habituels. On obtient l'hydrocarbure (XCII), rendement 86 %, E_{14} 127°, liquide incolore d_4^{22} 0,9437 $n_D^{20,4}$ 1,5337, R M : calculé 56,4, trouvé 56,07. On retrouve les mêmes caractéristiques physiques que pour l'hydrocarbure (LXXXII),

Analyse : $C_{13}H_{18}$ (174,27) C % calculé 89,59 trouvé 88,99
H % calculé 10,41 trouvé 10,43

Acétyl-5' méthyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (XCIV)

On condense le méthyl-4' benzo-1'.2'. 1.2 cycloheptène avec le chlorure d'acétyle au moyen du chlorure d'aluminium et en solution dans le sulfure de carbone. On effectue la série des traitements habituels, coloration brune du complexe. On obtient la céto-

ne (XCIV) avec 69 % de rendement, E_{16} 181°, huile incolore, d_4^{23} 1,023, n_D^{23} 1,5581, R M : calculée 61,16, trouvée 61, 15.

Analyse : $C_{14}H_{18}O$ (202,28) C % calculé 83,12 trouvé 83,32
H % calculé 8,97 trouvé 8,90

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : cristaux rouge ocre recristallisés dans l'alcool, F_{inst} 142°,

Analyse : $C_{20}H_{22}O_4N_4$ (382,41) N % calculé 14,65 trouvé 14,58

Semicarbazone : cristallise sous forme de paillettes, recristallisé dans l'alcool, F_{inst} 188°,

Analyse : $C_{15}H_{21}ON_3$ (259,34) N % calculé 16,21 trouvé 16,10

Oxime : paillettes incolores recristallisées dans l'éther de pétrole, F 126°,

Analyse : $C_{14}H_{19}ON$ (217,30) N % calculé 6,45 trouvé 6,41

La réduction de la cétone (XCIV) en l'hydrocarbure (XCV) se fait difficilement aussi bien selon Clemmensen-Martin que selon Wolff-Kishner-Minlon.

Butyryl-5' méthyl-4' benzo-1',2', 1.2 cycloheptène (XCVI)

On condense le méthyl-4' benzo-1',2', 1.2 cycloheptène avec le chlorure de butyryle au moyen du chlorure d'aluminium et en solution dans le sulfure de carbone, coloration rouge foncé du complexe. On effectue la série des traitements habituels et on obtient avec 70 % de rendement le dérivé (XCVI), E_{14} 196-196,5°, d_4^{24} 1,006 $n_D^{23,5}$ 1,5442 huile incolore, R M : calculée 70,2 trouvée 71,9

Analyse : $C_{16}H_{22}O$ (230,34) C % calculé 83,43 trouvé 83,96
H % calculé 9,63 trouvé 9,57

Oxime : cristaux incolores recristallisés dans l'éther de pétrole, F 93°,

Analyse : $C_{16}H_{23}ON$ (245,35) N % calculé 5,71 trouvé 5,74

Butyl-5' méthyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (XCVII)

On réduit la cétone précédente (XCVI) au moyen de la technique de Wolff Kishner-Minlon. On effectue la série des traitements habituels et on obtient l'hydrocarbure (XCVII) avec un rendement de 89 %, E_{13} 165°, $d_4^{24,5}$ 0,928 $n_D^{23,2}$ 1,5280, huile incolore, R M : calculée 70,2 trouvée 70,7. La structure de cet hydrocarbure est confirmée par l'étude de sa courbe d'absorption infra-rouge.

Analyse : $C_{16}H_{24}$ (216,35) C % calculé 88,82 trouvé 89,43
H % calculé 11,18 trouvé 11,24

Acétyl-5 éthyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (XCVIII)

On condense l'éthyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène avec le chlorure d'acétyle au moyen du chlorure d'aluminium et en solution dans le sulfure de carbone ; le complexe prend une coloration vert foncé. On effectue la série des traitements habituels. On obtient le dérivé acétylé (XCVIII), rendement 60 %, E_{14} 192°. Le produit cristallise ; on le recristallise dans l'éther de pétrole, paillettes feutrées incolores, F 45°,5,

Analyse : $C_{15}H_{20}O$ (216,31) C % calculé 83,28 trouvé 83,91
H % calculé 9,32 trouvé 9,26

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : poudre orange recristallisée dans l'alcool, F_{inst} 105°.

Analyse : $C_{21}H_{24}O_4N_4$ (396,43) N % calculé 14,13 trouvé 14,20

Oxime : poudre incolore recristallisée dans l'éther de pétrole, F_{inst} 109°,

Analyse : $C_{15}H_{21}ON$ (231,33) N % calculé 6,05 trouvé 6,09

Diéthyl-4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (XCIX)

On réduit la cétone précédente (XCVIII) au moyen de la technique de Wolff-Kishner-Minlon. On effectue la série des traitements habituels. En partant de 5 g du dérivé acétylé (XCVIII) on obtient 2 g d'hydrocarbure (XCIX), rendement 43 %, E_{14} 150°, huile incolore d_4^{21} 0,971, $n_D^{19,5}$ 1,5403, R M : calculée 65,6 trouvée 65,3.

Analyse : $C_{15}H_{22}$ (202,33) C % calculé 89,04 trouvé 89,56
H % calculé 10,96 trouvé 10,89

Acétyl-6' diméthyl-4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (CI)

On condense le diméthyl-4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (C) avec le chlorure d'acétyle au moyen du chlorure d'aluminium et en solution dans le sulfure de carbone. On effectue la série des traitements habituels, coloration rouge du complexe. On obtient le dérivé acétylé (CI), rendement 81 %, E_{25} 188°, On recristallise dans l'éther de pétrole, poudre incolore F 65°,

Analyse : $C_{15}H_{20}O$ (216,30) C % calculé 83,28 trouvé 83,87
H % calculé 9,32 trouvé 9,38

La réduction de cette cétone est difficile et on obtient un mélange de cétone et d'hydrocarbure (CII).

Acétyl-5' diméthyl-4'.6' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (CIV)

On condense le diméthyl-4'.6' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (CII) avec le chlorure d'acétyle au moyen du chlorure d'aluminium et en solution dans le sulfure de carbone. Le complexe prend une coloration rouge orangé. On effectue la série des traitements habituels, On obtient le dérivé acétylé (CIV), rendement 91 %, E_{15} 178° huile jaune visqueuse, d_4^{20} 1,029, n_D^{22} 1,5461, R M : calculée 65,6 trouvée 66,3

Analyse : $C_{15}H_{20}O$ (216,31) C % calculé 83,28 trouvé 83,78
H % calculé 9,32 trouvé 9,26

Ethyl-5' diméthyl-4'.6' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (CV)

On réduit la cétone précédente (CIV) au moyen de la méthode de Clemmensen-Martin. On chauffe pendant 8 jours en ajoutant 20 ml d'acide chlorhydrique toutes les 12 heures. Ensuite on effectue la série des traitements habituels, on obtient l'hydrocarbure (CV), rendement 97 %, E_{20} 168°, liquide incolore d'odeur caractéristique $d_4^{20,}$ 0,962, $n_D^{20,4}$ 1,5399 R M : calculée 65,6 trouvée 66,2.

Analyse : $C_{15}H_{22}$ (202,33) C % calculé 89,04 trouvé 89,58
H % calculé 10,06 trouvé 10,14

ETUDE SPECTOGRAPHIQUE

Les spectres infra-rouges ont été établis par les soins du Service de Physique du Centre de Recherches sur les Macromolécules ainsi que ceux de l'Institut de Chimie. Nous remercions ici Messieurs les Professeurs SADRON et OURISSON d'avoir bien voulu nous permettre de faire faire cette détermination.

Je remercie vivement Madame D. CAGNIANT de son aide pour l'interprétation des courbes d'absorption.

Etude spectographique dans l'infra-rouge.

Nous avons déterminé les spectres I R des principaux hydrocarbures synthétisés dans ce travail principalement dans un but d'identification. Ceci nous a permis également d'obtenir une collection de spectres de référence d'un certain nombre d'hydrocarbures dont les homologues soufrés sont susceptibles de se trouver dans les produits pétroliers. La connaissance du spectre du produit non soufré peut fortement aider au dépouillement du spectre du produit soufré correspondant.

Les mesures ont été faites à l'aide du spectographe Perkin-Elmer, modèle 21, soit en solution benzénique sous une épaisseur de 100 μ et aux concentrations indiquées dans les tableaux respectifs, soit à l'état de pastille de bromure de potassium.

Généralités

Dans l'interprétation de nos spectres, notre attention sera particulièrement portée sur les régions caractérisant la substitution du noyau benzénique, puisque le but principal que nous recherchons est la confirmation des positions de substitution et des cyclisations réalisées. Nous signalerons également certaines bandes particulières que nous retrouvons systématiquement dans des séries homologues et qui nous semblent intéressantes pour la caractérisation de ces produits.

Nous retrouvons évidemment, dans chacun de nos spectres, les bandes dues aux groupements aliphatiques CH_2 et CH_3 et que nous signalons ici une fois pour toutes :

-CH-«stretching vibrations» : entre 2910 et 2840 cm-1 nous avons selon les cas, deux pics correspondants au CH «stretching vibrations» des groupements CH_2 et CH_3.

-CH-«bending vibrations» : dans la tétraline, de même que dans toute une série de sulfures bicycliques semiaromatiques, on a signalé (41) le déplacement attendu de la bande CH_2 «SCISSOR» de sa valeur normale de 1467 cm-1 dans les parafines linéaires à des valeurs variant entre 1455 et 1450 cm-1, ce qui est conforme aux données de la bibliographie (42p.361). Dans la série des hydrocarbures étudiés ici, nous constatons un déplacement encore plus accentué qui situe cette bande dans l'intervalle 1450-1435 cm-1, nettement en-dessous de la bande due au mode de vibrations asymétriques des groupements CH_3 et que nous trouvons régulièrement entre 1458 et 1461 cm-1. Quant à la bande due au mode de vibrations symétriques du groupement CH_3, elle se situe de façon constante dans nos dérivés méthylés entre 1374 et 1383 cm-1. Nos dérivés ayant partiellement une structure aromatique, tous nos spectres présentent le couple de bandes aux environs de 1500 - 1600 cm-1, caractéristique du noyau benzénique et correspondant aux doubles liaisons aromatiques : la bande à 1600 cm-1 est le plus souvent multiple, ainsi nous avons un doublet centré autour de 1610 - 1580 cm-1 ; l'autre bande dans la majorité des cas est d'une intensité beaucoup plus forte que la précédente, se trouve à des positions variant entre 1495 et 1505 cm-1. Nous avons remarqué que dans le spectre des cétones l'intensité de ces bandes est inversée. Dans les hydrocarbures semiaromatiques à trois cycles, la bande à 1600 cm-1 est remplacée par un triplet, fait qui a déjà été signalé dans nombre de molécules polyaromatiques (43) et en particulier dans le tétrahydro-1.2.3.4 phénantrène (44).

Dans le tableau I, ci-après, nous avons indiqué les conditions dans lesquelles les spectres ont été déterminés, le solvant éventuel étant toujours le benzène.

TABLEAU I

Produits	mg dans 1 ml de solvant	Tableau des spectres	N°s
benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXX)	114,2	I	1
méthyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXI)	134	I	2
éthyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXII)	102,9	I	3
cyclohexyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXIV)	111	I	4
diméthyl-4',5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXV)	103	II	5
méthoxy-4' méthyl-5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXVII)	100,2	II	6
diméthoxy-4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXIX)	100,1	II	7
méthylmercapto-4' méthyl-5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXVIII)	100,3	II	8
diméthyl-4'.6' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXV)	100,1	III	9
diméthyl-4'.6' éthyl-5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (CV)	101	III	10

Benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXX) : tableau I n° 1

Dans la région 950-650 cm-1 la courbe n°1 présente les caractéristiques suivantes :

- une bande très intense à 752 cm-1 confirme la disubstitution 1.2 du noyau benzénique (42p.931),

- une bande de moyenne intensité à 783 cm-1. Ainsi que nous le verrons dans cette étude, cette bande se retrouve dans tous les autres dérivés du benzo-cycloheptène dans l'intervalle 840 - 830 cm-1. Signalons à ce propos que le spectre de la tétraline présente une bande à 804 cm-1 et que tous les dérivés de l'isothiachromanne se caractérisent par une bande à 822 - 804 cm-1 (34).

- un doublet de faible intensité à 962 - 940 cm-1. Tous les dérivés du benzocycloheptène décrit ci-dissous possèdent dans l'intervalle 980 - 940 cm-1 soit un doublet soit une bande unique, alors que dans les dérivés du thia-1 benzo-4.5 cycloheptène on retrouve ce doublet ou bande simple à 920 - 905 cm-1. Enfin, remarquons la présence d'une bande faible à 1365 cm-1 qui apparaît également de façon systématique dans tous les dérivés de cette étude.

Méthyl 4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXI) : tableau I n° 2.

La trisubstitution 1.2.4 du noyau benzénique a été confirmée :

- d'une part par l'étude de la région 2000 - 1600 cm-1 du spectre d'absorption établi sur le produit pur non en solution, le schéma obtenu correspond bien à la trisubstitution 1.2.4 (45)

- d'autre part par la présence d'une forte bande à 808 cm-1 accompagné d'une bande à 881 cm-1 domaine de la substitution 1.2.4.

Les bandes caractéristiques signalées pour le benzocycloheptène se retrouvent ici respectivement à 835, 972 - 960 et 1358 cm-1.

Ethyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXII) : tableau I n° 3

Le spectre obtenu est pratiquement superposable au précédent. Signalons toutefois que le doublet 972 - 960 cm-1 a fait place à une bande unique de moyenne intensité à 960 cm-1.

Cyclohexyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXIV) : tableau I n° 4.

Ce spectre confirme la trisubstitution 1.2.4 du noyau benzénique par les bandes à 885 et 821 cm-1. Nous avons le doublet de

moyenne intensité à 974 et 968 cm-1 et une faible bande à 840 cm-1 ainsi que celle à 1368 cm-1.

Diméthyl-4'.5' benzo-1'.2'. 1.2 cycloheptène (LXXXV) ; tableau II n° 5.

Ce dérivé est obtenu par cyclisation de l'acide δ(diméthyl-3. 4 phényl) valérique sous l'action de l'acide phosphorique, la cyclisation pouvant donner soit l'hydrocarbure (LXXXV), soit son isomère diméthyl-5'.6' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène. L'étude du spectre n° 5 nous montre que la cyclisation s'est faite de façon univoque avec production du dérivé (LXXXV) : présence d'une structure benzénique 1.2.4.5 tétrasubstituée caractérisée par une bande à 887 cm-1 à l'exclusion de toute bande dans l'intervalle 810 - 800 cm-1 domaine de la tetrasubstitution 1.2.3.4. De même que les précédents ce spectre présente des bandes à 1368, 969 et 834 cm-1 déjà signalées. Relevons cependant une particularité l'une des deux bandes caractéristiques du noyau benzénique (celle à 1600 cm-1) est pratiquement inexistante.

Méthoxy-4' méthyl-5' benzo 1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXVII) ; tableau II n° 6.

La tétrasubstitution 1.2.4.5. du noyau benzénique (bande à 872 cm-1) est également univoque. Par rapport au spectre précédent, l'introduction du groupement méthoxylé provoque l'apparition d'un nombre considérable de bandes dans toute l'étendue du spectre. Nous retrouvons cependant les bandes à 1365, 968, 830 cm-1, Le groupement éther oxyde se caractérise par une bande intense à 1280 cm-1.

Diméthoxy 4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXIX) - tableau II n° 7

Ce spectre présente les mêmes caractéristiques que le précédent ; nous y relevons notamment la tétrasubstitution 1.2.4.5 du noyau benzénique (bande à 870 cm-1) et le plus grand nombre de bandes.

Méthylmercapto-4' méthyl-5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXVIII) : tableau II n° 8

Contrairement aux trois produits précédents, la cyclisation, de l'acide δ-(méthylmercapto-4 méthyl-3 phényl) valérique ne s'est pas faite de façon univoque. Nous trouvons indépendamment d'une à 888 cm-1 correspondant à la structure 1.2.4.5 tétrasubstituée du composé (LXXXVIII) une bande à 814 cm-1 caractéristique de la substitution 1.2.3.4 de l'isomère méthylmercapto-5' méthyl-6', benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène. Nous retrouvons les bandes à 1368, 968 et 832 cm-1.

Diméthyl-4'.6' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXV) : tableau III n° 9

L'étude de cette courbe nous confirme la tétrasubstitution 1.2.3.5 du noyau benzénique attendu par une bande à 860 cm-1. Nous retrouvons le doublet à 977-962 cm-1, la bande à 1364 cm-1 et celle à 834 cm-1.

Diméthyl-4'.6' éthyl-5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène (CV) : tableau III n° 10

La courbe n° 10 nous confirme la structure 1.2.3.4.5 penta-substituée du noyau benzénique attendu pour le composé (CV), par une bande à 871 cm-1. Nous retrouvons les bandes à 1360, 958, et 835 cm-1. Nous avons réuni par le tableau II ci-après les bandes caractéristiques de ces composés.

Produits	C-H- out of plane								
			12345	1245	1235	1234	124	12	
benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène	1365	783	-	-	-	-	-	752	962-940
méthyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène	1358	835	-	-	-	-	881-808	-	972-960
éthyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène	1360	838	-	-	-	-	881-808	-	960
cyclohexyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène	1368	-	-	-	-	-	885-821	-	974-968
diméthyl-4'.5', benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène	1368	834	-	887	-			-	969
méthoxy-4'.méthyl-5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène	1365	830	-	872	-	-	-	-	968
diméthoxy-4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène	1368	832	-	870	-	-		-	968
méthylmercapto-4' méthyl-5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène	1368	832	-	888	-	814	-		968
diméthyl-4'.6' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène	1364	834	-	-	860	-	-	-	977-962
diméthyl-4'.6' éthyl-5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène	1360	835	871	-	-	-	-		958

TABLEAU II

Cette étude nous montre que nous avons certaines bandes à des positions relativement constantes dans toute la série. Il nous paraît intéressant de signaler que le doublet 940-977 cm-1 qui se retrouve dans tous nos dérivés et qui se présente également dans la série du thia-1 benzo-4,5 cycloheptène (34) mais déplacé à 905-920 cm-1.

Etude spectographique dans l'ultra-violet.

Les spectres dans l'ultra violet ont été déterminés sur spectomètre Beckman, modèle D K 12.

A titre indicatif, nous avons déterminé quelques spectres dans l ultra violet de certains des hydrocarbures obtenus. (voit ta tableaux VI et VII).

Les spectres ont été établis en solution dans le dioxane.

Benzo-1',2', 1,2 cycloheptène (LXXX) : tableau VI n° 24

L'absorption de la lumière entre 210 et 400 mμ résultant de l excitation de la partie aromatique de la molécule polycyclique (46), l absorption caractéristique d une molécule telle que celle du benzo-1',2', 1.2 cycloheptène doit être comparée à celle de l'orthoxylène.

A titre comparatif, nous indiquons ci-dessous les spectres de l orthoxylène (47), de l'hydrindène (47) et de la tétraline (46) puis celui déterminé par nos soins du benzo 1',2 , 1.2 cycloheptène.

Produits	$\lambda_{min.}$	log ε	$\lambda_{max.}$	log ε
orthoxylène	230	1,4	260	2,4
hydrindène	227	1,35	258	2,35
tétraline	235	1,85	268	2,75
benzo-1',2', 1.2 cycloheptène	232	2,2	256	2,63

Si l'on compare l'absorption de l'orthoxylène à celle de l'hydrindène ou de la tétraline, on constate que la position des bandes principales est toujours la même pour chacun de ces composés.

Toutefois, il a été observé (47) que les petites bandes fines qui caractérisent le noyau benzénique sont plus apparentes dans le spectre de l hydrindène que dans celui de l'orthoxylène. Par contre le spectre du benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène est tout à fait semblable à celui de l'orthoxylène, ce qui est en accord avec le fait que, dans un composé cyclique, l'absorption de cette molécule se rapproche de celle de la molécule acyclique, à mesure que le nombre d'atomes de carbone, qui forment le cycle s'accroît. (47, p. 92).

Cyclohexyl-4' benzo 1'.2'. 1.2 cycloheptène (LXXXIV) : tableau VII n° 26.

Le spectre ultra-violet obtenu pour le cyclohexyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène est tout à fait semblable à celui de la méthyl-6 tétraline ; voir le tableau ci-dessous où nous avons relevé les bandes principales de ces spectres.

Produits	λ_{min}	log ε		λ_{max}	log ε
Méthyl-6 tétraline	240	1,75		265	2,49
	267	2,45		270	2,65
	272	2,6		274	2,7
	276	2,4		279	2,72
Cyclohexyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène	252	2,58		254	2,59
	256	2,57		261	2,61
	262	2,6		266	2,64
	272	2,7		275	2,66

Nous n'observons pas les effets bathochromes dûs au remplacement du radical méthyle par le radical cyclohexyle. Ce dernier fonctionne donc comme un simple radical méthyle.

Méthoxy-4' méthyl 5' benzo 1'.2', 1.2 cycloheptène (LXXXVII) tableau VII n° 28.

Le spectre de cet hydrocarbure est tout à fait semblable à celui du tétrahydro-1.2.3.4 hydroxy-6 naphtalène, nous avons relevé ci-dessous les bandes remarquables :

Produits	λ_{min}	log ε		λ_{max}	log ε
Tétrahydro-1.2.3.4 hydroxy-6 naphtalène	248	2,12		279	3,31
	281	3,3		283	3,31
	287	3,2		289	3,35
Méthoxy-4' méthyl-5' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène	249	2,48		271,5	3,33
	273	3,29		276	3,32
	278	3,3		280	3,31
	283	3,2		286	3,30

CHAPITRE II

SYNTHESE ET ETUDE D HYDROCARBURES ACCOLES A DES NOYAUX CONDENSES SUBSTITUES OU NON

Dans ce domaine notre travail comporte trois parties. La première partie traite de la synthèse des acides δ-aryl valériques nécessaires et dont la cyclisation constitue la deuxième partie. La troisième partie comporte l'étude de la réduction des cétones précédentes et la vérification des structures proposées au moyen des courbes d absorption dans l'infra-rouge. Au cours de cette dernière partie nous démontrons que le naphto-1',2', 1,2 cycloheptène se substitue au moyen de la réaction de Friedel-Crafts en position 4 , la réaction n'étant pas toutefois complètement univoque.

PREMIERE PARTIE

Synthèse des acides δ-aryl valériques substitués ou non en différentes positions par divers radicaux.

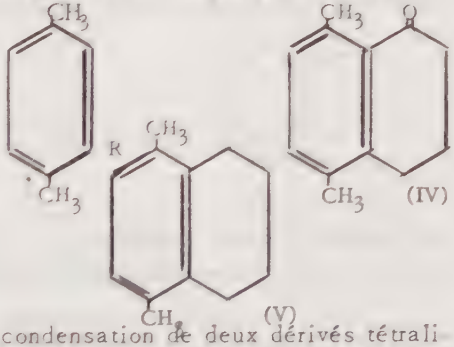
A. Condensation de dérivés alcoylés de la tétraline et du benzo-1.2 , 1.2 cycloheptène avec le chlorure-ester éthylique glutarique.

Dans cette partie nous avons effectué tout d'abord la synthèse de la diméthyl 5.8 tétraline déjà décrite par Barnett et Sander (48) dont nous avons modifié quelque peu la technique le p-xylène a été d'abord condensé avec le chlorure ester méthylique succinique et on a obtenu le β(diméthyl-2.5 benzoyl) propionate de méthyle (I) qui est saponifié en l'acide cétonique β(diméthyl 2 5 benzoyl) propionique (II) et dont la réduction par la méthode de Clemmensen Martin nous donne l'acide γ(diméthyl-2.5 phényl) butyrique (III) Le chlorure de cet acide est alors cyclisé avec un rendement assez médiocre au moyen du chlorure stannique en diméthyl 5.8 tétralone 1 (IV) réduite avec un bon rendement en diméthyl 5 8 tétraline (V) au moyen de la technique de Wolff Kishner Minlon

I) R = $CO(CH_2)_2COOCH_3$

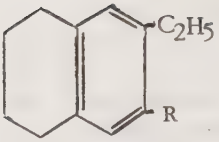
II) R = $CO(CH_2)_2COOH$

III) R = $(CH_2)_3COOH$



(IV) (V)

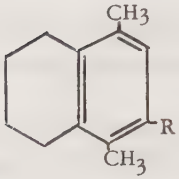
Nous avons étudié la condensation de deux dérivés tétraliniques avec le chlorure ester éthylique glutarique . avec l'éthyl 6 (VII) (obtenue par réduction au moyen de la technique de Wolff Kishner Minlon de l'acétyl 6 tétraline (VI) (49)), nous obtenons le γ(éthyl 6 tétraloyl 7) butyrate d'éthyle (VIII) Cet ester est saponifié en l'acide γ(éthyl-6 tétraloyl-7) butyrique (IX) qui est réduit facilement en l'acide δ(éthyl-6 tétralyl-7) valérique (X) Avec la diméthyl 5 8 tétraline nous obtenons dans les mêmes conditions .



VIII) R = $CO(CH_2)_3COOC_2H_5$

IX) R = $CO(CH_2)_3COOH$

X) R = $(CH_2)_4COOH$



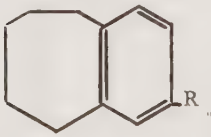
XI) R = $CO(CH_2)_3COOC_2H_5$

XII) R = $CO(CH_2)_3COOH$

XIII) R = $(CH_2)_4COOH$

le γ-(diméthyl-5.8 tétraloyl-7) butyrate d'éthyle (XI), l'acide γ-(diméthyl-5.8 tétraloyl-7) butyrique (XII) et l'acide δ-(diméthyl-5.8 tétralyl-7) valérique (XIII). Cet acide (XIII) n'a pas donné d'amide solide.

Le benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène lui-même donne avec le chlorure-ester glutarique le γ-((benzo-1'.2', 1.2 cyclohepten) oyl-4') butyrate d'éthyle (XIV) saponifié en l'acide γ-((benzo-1'. 2'. 1.2 cyclohepten) oyl-4') butyrique (XV) réduit en l'acide δ-((benzo-1'.2', 1.2 cyclohepten) yl-4') valérique (XVI).



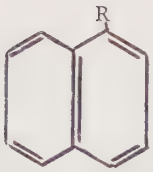
XIV) R = $CO(CH_2)_3COOC_2H_5$

XV) R = $CO(CH_2)_3COOH$

XVI) R = $(CH_2)_4COOH$

B. Condensation du naphtalène, du méthyl-1 et de l'éthyl-1 naphtalène avec le chlorure-ester glutarique.

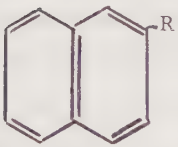
Avec le naphtalène la condensation donne le mélange des deux esters isomères γ-(naphtoyl-1 et 2) butyrates d'éthyle facilement séparés : le dérivé 2 substitué (XX) étant solide a été essoré et recristallisé. Du liquide on isole le composé 1 substitué (XVII), la pureté de l'ester obtenu a été contrôlée par l'examen des courbes d'absorption infra-rouge des acides correspondants (XVIII) et (XXI).



XVII) R = $CO(CH_2)_3COOC_2H_5$

XVIII) R = $CO(CH_2)_3COOH$

XIX) R = $(CH_2)_4COOH$



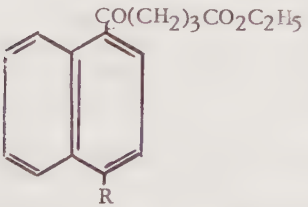
XX) R = $CO(CH_2)_3COOC_2H_5$

XXI) R = $CO(CH_2)_3COOH$

XXII) R = $(CH_2)_4COOH$

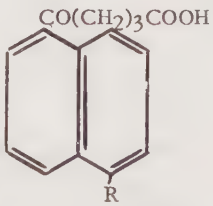
Ceux-ci sont obtenus par saponification. Leur réduction a été réalisée avec d'excellents rendements au moyen de la technique de Wolff-Kishner-Minlon.

Le méthyl-1 naphtalène dans les mêmes conditions nous conduit facilement aux composés suivants :



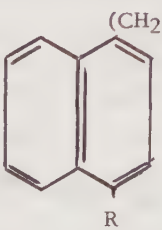
XXIII) R = CH_3

XXIV) R = C_2H_5



XXV) R = CH_3

XXVI) R = C_2H_5



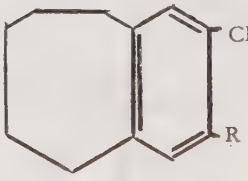
XXVII) R = CH_3

XXVIII) R = C_2H_5

γ-(méthyl-4 naphtoyl-1) butyrate d'éthyle (XXI II), l'acide γ-(méthyl-4 naphtoyl-1) butyrique (XXV) et après réduction l'acide δ-(méthyl-4 naphtoyl-1) valérique (XXVII).

Avec l'éthyl-1 naphtalène obtenu de façon classique bien connue (voir partie expérimentale) nous obtenons successivement le γ-(éthyl-4 naphtoyl-1) butyrate d'éthyle (XXIV), l'acide γ-(éthyl 4 naphtoyl-1) butyrique (XXVI) et l'acide δ-(éthyl-4 naphtyl-1) valérique (XXVIII).

Afin de vérifier la structure du méthyl-4' naphto-1',2', 1.2 cycloheptène, nous avons également effectué la condensation du méthyl-4 benzo-1',2', 1.2 cycloheptène avec le chlorure-ester méthylique succinique et nous obtenons successivement :
le β-((méthyl-4' benzo-1',2', 1.2 cyclohepten) oyl-5') propionate de méthyle (XXIX), l'acide β-((méthyl-4' benzo-1',2', 1.2 cyclohepten) oyl-5') propionate (XXX) et l'acide γ-((méthyl-4' benzo-1',2', 1.2 cyclohepten) yl-5') butyrique (XXXI).

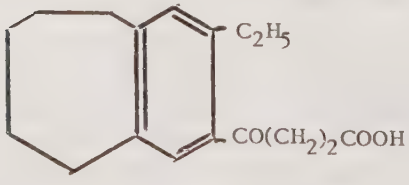


XXIX) R = $CO(CH_2)_2COOCH_3$

XXX) R = $CO(CH_2)_2COOH$

XXXI) R = $(CH_2)_3COOH$

Notons qu'avec l'éthyl-4' benzo-1',2', 1.2 cycloheptène la réduction de l'acide β-((éthyl-4' benzo-1',2', 1.2 cyclohepten) oyl-5') propionique n'a pas été possible, probablement par suite de phénomènes d'empêchement stérique d'ordre supérieur.



(XXXII)

PARTIE EXPERIMENTALE

A. Condensation de dérivés alcoylés de la tétraline et du benzo-1.2 , 1.2 cycloheptène avec le chlorure-ester éthylique glutarique

1°) Préparation des matières premières

Diméthyl-5.8 tétraline (V)

β (diméthyl 2.5 benzoyl) propionate de méthyle (I)

On condense le p-xylène avec le chlorure-ester méthylique succinique au moyen du chlorure d'aluminium et en solution dans le sulfure de carbone. Le complexe est un liquide brun visqueux. Il faut un grand excès de chlorure d'aluminium et agiter soigneusement le mélange. On obtient l'ester (I), rendement 97 %, E_{14} 177°.

Analyse $C_{13}H_{16}O_3$ (220,26) C % calculé 70,89 trouvé 71,23
H % calculé 7,32 trouvé 7,27

acide β (diméthyl 2.5 benzoyl) propionique (II)

Par saponification de l'ester précédent, on obtient l'acide attendu (II) avec 100 % de rendement.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{12}H_{14}O_3$

calculé 206,23 trouvé 207,20

acide γ (diméthyl 2.5 phényl) butyrique (III)

Cet acide est obtenu par réduction de l'acide (II) par la méthode de Clemmensen Martin. En laissant chauffer pendant 72 h on a un rendement de 87 % si on fait chauffer pendant 8 jours, le rendement est de 92 %, E_{17} 195°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{12}H_{16}O_2$

calculé 192,15 trouvé 191,57

- **diméthyl-5.8 tétralone-1 (IV)**

On prépare le chlorure de l'acide γ-(diméthyl-2.5 phényl) butyrique en faisant agir le chlorure de thionyle en solution dans l'éther anhydre. On chauffe au bain-marie pendant 2 h. On évapore sous vide l'éther et le chlorure de thionyle en excès. Ensuite, on cyclise au moyen du tétrachlorure d'étain et en solution dans le sulfure de carbone. La réaction se fait dans un bain de glace. On ajoute le tétrachlorure d'étain en solution dans le sulfure de carbone par petites portions. Le complexe est solide de couleur noire, On laisse réagir pendant 4 h. Ensuite, on décompose sur de la glace et de l'acide chlorhydrique, on chauffe au bain-marie jusqu'à décomposition complète du complexe. On effectue la suite des traitements habituels, coloration brun rouge dans le sulfure de carbone. On obtient la diméthyl-5.8 tétralone-1, rendement 55 %, E_{16} 164°.

Analyse : $C_{12}H_{14}O$ (174,23) C % calculé 82,72 trouvé 83,07
H % calculé 8,10 trouvé 8,01

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : paillettes rouges recristallisées dans l'alcool, F_{inst} 257°

Analyse : $C_{18}H_{18}O_4N_4$ (354,36) N % calculé 15,81 trouvé 15,83

- **diméthyl-5.8 tétraline (V)**

L'hydrocarbure est obtenu par réduction de la diméthyl-5.8 tétralone-1 selon la technique de Wolff-Kishner-Minlon. On chauffe au bain d'huile pendant 12 heures la cétone en solution dans le diéthylène glycol et l'hydrate d'hydrazine. Ensuite on chasse l'eau ajoute la potasse en pastilles et chauffe encore pendant 3 heures au bain d'huile. Après refroidissement, on effectue la suite des traitements habituels, coloration brun rouge dans le benzène. On obtient la diméthyl-5.8 tétraline, rendement 84 %, E_{17} 139, liquide incolore $d_4^{15,5}$ 0,976 $n_D^{15,8}$ 1,5331, RM : calculée 50,7, trouvée 51,8.

Analyse : $C_{12}H_{16}$ (160,25) C % calculé 89,94 trouvé 90,04
H % calculé 10,06 trouvé 9,98

Ethyl-6 tétraline (VII)

- acétyl-6 tétraline (VI)

On condense la tétraline avec le chlorure d'acétyle au moyen du chlorure d aluminium et en solution dans le sulfure de carbone. La réaction est très vive. Le complexe est liquide de couleur rouge foncé. On effectue la série des traitements habituels. On obtient l acétyl-6 tétraline, rendement 82 %, E_{14} 161°, huile incolore $d_4^{18,5}$ 1,058, n_D^{20} 1,5650 R M calculée 51,8, trouvée 53,2.

Analyse $C_{12}H_{14}O$ (174,23) C % calculé 82,72 trouvée 82,68
H % calculé 8,10 trouvée 8,11

Cétazine : poudre jaune recristallisée dans l'éther de pétrole, F 106°

Analyse : $C_{24}H_{28}N_2$ (344,48) N % calculé 8,13 trouvé 8,15

- éthyl-6 tétraline (VII)

On réduit l'acétyl-6 tétraline selon la technique de Wolff Kishner Minlon. On effectue la série des traitements habituels, coloration jaune citron dans le benzène. On obtient l'éthyl-6 tétraline, rendement 59 % , E_{15} 142°. Nous avons obtenu 30 g de cétazine. Liquide incolore, d_4^{19} 0,948 $n_D^{18,5}$ 1,5330, R M calculée 51,8 trouvée 52,3.

Analyse : $C_{12}H_{16}$ (160,25) C % calculé 89,94 trouvé 89,77
H % calculé 10,06 trouvé 10,10

2°) Synthèse des acides δ-aryl valériques

Acide δ-(éthyl-6 tétralyl-7) valérique (X)

- γ-(éthyl-6 tétraloyl-7) butyrate d'éthyle (VIII)

On condense l'éthyl-6 tétralone (VII) avec le chlorure-ester éthylique glutarique au moyen du chlorure d'aluminium et en solution dans le sulfure de carbone. Le complexe prend une teinte brune. On effectue la série des traitements habituels coloration

brune dans le sulfure de carbone. On obtient l'ester (VIII), rendement 80 %, E_{12} 245°, on recristallise dans l'éther de pétrole, F 61°

Analyse : $C_{19}H_{26}O_3$ (302,40) C % calculé 75,46 trouvé 75,21
H % calculé 8,67 trouvé 8,71

- acide γ-(éthyl-6 tétraloyl-7) butyrique (IX)

Par saponification de l'ester précédent (VIII), on obtient l'acide cétonique (IX) avec 99 % de rendement. On recristallise dans l'éther de pétrole, F 90°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{17}H_{22}O_3$

calculé 274,35 trouvé 273,81

- acide δ-(éthyl-6 tétralyl-7) valérique (X)

On réduit l'acide cétonique (IX) en l'acide (X) au moyen de la technique de Wolff-Kishner-Minlon. On effectue la série des traitements habituels, coloration orange dans le benzène. On obtient l'acide (X), rendement 52 %, E_{12} 230°, on recristallise dans l'éther de pétrole, F 112°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{17}H_{24}O_2$

calculé 260,36 trouvé 259,78

Acide δ-(diméthyl-5,8 tétralyl-7 valérique (XIII)

- γ-(diméthyl-5,8 tétraloyl-7) butyrate d'éthyle (XI)

On condense la diméthyl-5,8 tétraline avec le chlorure-ester éthylique glutarique au moyen du chlorure d'aluminium et en solution dans le sulfure de carbone. On fait la réaction à la température ordinaire. Le complexe est liquide et prend une teinte rouge sang. On obtient l'ester (XI), rendement 68 %, E_3 213°, huile jaune $d_4^{20,5}$ 1,076 $n_D^{19,4}$ 1,5371 R M : calculée 85,8 trouvée 87,2.

Analyse . $C_{19}H_{26}O_3$ (302.40) C % calculé 75,46 trouvé 76,1
H % calculé 8,67 trouvé 8,70

acide γ(diméthyl-5.8 tétraloyl-7) butyrique (XII)

Par saponification de l'ester précédent (XI) on obtient l'acide cétonique (XII) avec 100 % de rendement. On recristallise dans l'éther de pétrole, F 86°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{17}H_{22}O_3$

calculé 274,35 trouvé 272,6

acide δ-(diméthyl 5.8 tétralyl 7) valérique (XIII)

On réduit l'acide cétonique précédent (XII) par la méthode de Clemmensen Martin. On fait réagir pendant 8 jours et effectue la suite des traitements habituels. On obtient l'acide (XIII), rendement 93 % E_5 218°. On recristallise dans le mélange benzène éther de pétrole, paillettes incolores, F 115,5°.

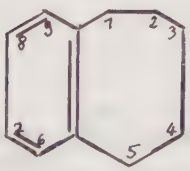
Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{17}H_{24}O_2$

calculé 260.36 trouvé 262,32

Chlorure d'acide préparé en faisant agir le chlorure de thionyle sur l'acide, ce chlorure cristallise. F_{inst} 73°. En faisant agir l'ammoniaque concentrée on n'obtient pas d'amide solide.

Acide δ((benzo-1'.2'. 1.2 cyclohepten) yl-4') valérique (XVI)
(Acide δ-(benzosubéranyl-7) valérique)

Nous citons ce mode de nomenclature plus simple, non conforme aux règles de l'I.U.P.A.C. (21), mais cependant utilisé tout récemment par plusieurs auteurs (51). Dans ce cas la benzosubérane doit être numérotée comme ci-joint sur la formule développée.



- **γ-((benzo-1'.2', 1.2 cyclohepten) oyl-4') butyrate d'éthyle (XIV)**

(ou γ-benzosubéranoyl-7 butyrate d'éthyle)

On condense le benzo-1'.2', 1.2 cycloheptene avec le chlorure-ester éthylique glutarique au moyen du chlorure d'aluminium et en solution dans le sulfure de carbone. Le complexe est visqueux de couleur brun rouge. Il faut agiter énergiquement et la réaction ne se fait pas dans la glace. On laisse réagir pendant 6 heures. On effectue la série des traitements habituels, coloration brun rouge dans le sulfure de carbone. En partant de 15 g de benzocycloheptène, de 19 g de chlorure-ester éthylique glutarique, de 35 g de chlorure d'aluminium, on obtient 12 g d'ester (XIV), rendement 41 % $E_3$235° huile jaune d_4^{20} 1,078 $n_D^{18,4}$ 1,5380 R M : calculée 81,1 trouvée 83,2.

Analyse : $C_{18}H_{24}O_3$ (288,37) C % calculé 74,97 trouvé 75,11
H % calculé 8,39 trouvé 8,40

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : cristaux rouges recristallisés dans le mélange benzène-alcool, F_{inst} 170°.

Analyse : $C_{24}H_{28}O_6N_4$ (468,50) N % calculé 11,96 trouvé 12,01

- **Acide γ-((benzo-1'.2', 1.2 cyclohepten) oyl-4') butyrique (XV)**

(ou acide γ-benzosubéranoyl-7 butyrique)

Par saponification de l'ester précédent (XIV) on obtient l'acide attendu (XV). On obtient l'acide cétonique avec un rendement de 98 %. On le recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, poudre légèrement jaune, F 100°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{16}H_{20}O_3$

calculé 260,32 trouvé 262,01

- **Acide δ-((benzo-1'.2', 1.2 cyclohepten) yl-4') valérique (XVI)**

(ou acide δ-benzosubéranyl-7 valérique)

On réduit l'acide cétonique précédent (XV) par la méthode de Clemmensen-Martin, On laisse réagir pendant 8 jours. On effectue la série des traitements habituels. En partant de 17 g d'acide (XV)

on obtient 13 g d'acide (XVI), rendement 81 %, E_3 216°. On le recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole sous forme de paillettes feutrées incolores, F 63°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{16}H_{22}O_2$

calculé 246,34 trouvé 247,5.

Amide : c'est une poudre incolore recristallisée dans le benzène, F 129°.

Analyse : $C_{16}H_{23}ON$ (245,35) N % calculé 5,71 trouvé 5,73

B. Condensation du naphtalène, du méthyl-1 et de l'éthyl-1 naphtalène avec le chlorure-ester éthylique glutarique.

1°) Préparation des matières premières

α-bromonaphtalène (XXXIII) (50)

Dans un ballon on verse 1,5 l d'eau et 260 g de naphtalène en agitant vigoureusement. Ensuite, on fait tomber goutte à goutte 320 g de brome en agitant. On commence la réaction à la température ordinaire, ensuite on chauffe à 50°. La couche organique est lavée à l'eau puis à la soude en solution à 5 %. On lave à l'eau, sèche le produit sur sulfate de sodium. On obtient 207 g d'α-bromonaphtalène, rendement 50 %, E_{18} 146°.

Ethyl-1 naphtalène (XXXV)

- acétyl-1 naphtalène (XXXIV)

En partant de 90 g d'α-bromonaphtalène en solution dans l'éther anhydre, on fait agir 10 g de magnésium en copeaux. On fait démarrer la réaction à l'aide d'un peu de magnésien du bromure d'éthyle. Ensuite, on chauffe au bain-marie pendant 2 heures. On dessèche 45 g de chlorure de cadmium et on le réduit en poudre. On verse le chlorure de cadmium dans le ballon et chauffe à reflux pendant 45 minutes. On évapore l'éther et ajoute du benzène. On effectue la série des traitements habituels. On obtient 15 g d'acétyl-1 naphtalène, rendement 20 %, E_{10} 152°.

- éthyl-1 naphtalène (XXXV)

On réduit l'acétyl-1 naphtalène selon la technique de Wolff-Kishner-Minlon. On effectue la série des traitements habituels. En partant de 15 g de (XXXIV) on obtient 10 g d'éthyl-1 naphtalène, rendement 73 %, E_{17} 132°, d_4^{19} 1,091 n_D^{18} 1,6170, R M : calculée 50,9 trouvée 49,7 .

2°) Synthèse des acides δ-(aryl valériques).

Acide δ-naphtyl-1 valérique (XIX)

- γ-(naphtoyl-1) butyrate d'éthyle (XVII)

On fait agir l'α-bromonaphtalène sur du magnésium en copeaux et en solution dans l'éther anhydre. On prépare un peu de magnésien du bromure d'éthyle pour faire démarrer la réaction. On verse goutte à goutte la solution d'α-bromonaphtalène dans l'éther anhydre. Apres addition, on chauffe au bain marie pendant 1 heure. On réduit en poudre le chlorure de cadmium et le dessèche à l étuve. On refroidit le ballon de réaction dans un bain de glace et ajoute le chlorure de cadmium. On chauffe à reflux pendant 45 minutes. On évapore l'éther, ajoute du benzène et le chlorure-ester éthylique glutarique. On chauffe pendant une demi-heure, coloration vert clair du mélange. On effectue la série des traitements habituels, coloration brune dans le benzène. On obtient l'ester (XVII), rendement 58 % E_3 177°, huile visqueuse, d_4^{18} 1,135 n_D^{16} 1,5776, R M : calculée 75,6 trouvée 78,8.

Analyse : $C_{17}H_{18}O_3$ (270,31) C % calculé 75,53 trouvé 74,92
H % calculé 6,71 trouvé 6,74

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : cristaux rouge-orangé recristallisés dans l'alcool, F_{inst} 130°.

Analyse : $C_{23}H_{22}O_6N_4$ (450,44) N % calculé 12,44 trouvé 12,41

- acide γ-(naphtoyl-1) butyrique (XVIII)

Par saponification de l'ester précédent (XVII), on obtient l'acide attendu (XVIII). Préparé à partir de 38 g d'ester (XVII), on obtient 34 g d'acide cétonique, rendement 100 % .Cet acide

cristallise lentement, on le recristallise dans le mélange benzène éther de pétrole, cristaux incolores, F 64°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{15}H_{14}O_3$

calculé 242,26 trouvé 242,1

- acide δ-(naphtyl-1) valérique (XIX)

On obtient cet acide par réduction selon la technique de Wolff Kishner Minlon de l'acide cétonique (XVIII). On obtient l'acide (XIX), rendement 76 %. E_3 201°. On recristallise dans le mélange benzène éther de pétrole, paillettes incolores, F 86,5°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{15}H_{16}O_2$

calculé 228,28 trouvé 228,1

Amide paillettes incolores recristallisées dans le benzène, F 124,5° - 125°.

Analyse $C_{15}H_{17}ON$ (277,29) N % calculé 6,16 trouvé 6,13

Acide δ-(naphtyl 2)valérique (XXII)

- γ-(naphtoyl-2) butyrate d'éthyle (XX)

On condense le naphtalène avec le chlorure ester éthylique glutarique au moyen du chlorure d aluminium et en solution dans le sulfure de carbone. On opère à la température ordinaire. Le complexe est solide de couleur brune. On laisse réagir pendant 18 heures. Ensuite, on effectue la série des traitements habituels, coloration brun clair dans le sulfure de carbone. On obtient les deux esters α et β, rendement 59 %. Par cristallisation on sépare ces deux esters. On obtient le γ(naphoyl 2) butyrate d'éthyle. E_3 200°. On recristallise dans le mélange benzène éther de pétrole. paillettes incolores, F 65°.

Analyse : $C_{17}H_{18}O_3$ (270,31) C % calculé 75,53 trouvé 76,12
H % calculé 6,71 trouvé 6,68

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : cristaux rouge-orangé recristallisés dans l'alcool, F_{inst} 218°.

Analyse : $C_{23}H_{22}O_6N_4$ (450,44) N % calculé 12,44 trouvé 12,46

- **acide γ-(naphtoyl-2) butyrique (XXI)**

Par saponification de l'ester précédent (XX), on obtient avec 100 % de rendement l'acide cétonique attendu (XXI). On recristallise dans le benzène, F 125,5-126,5°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{15}H_{14}O_3$

calculé 242,26 trouvé 241,7

- **acide δ-(naphtyl-2) valérique (XXII)**

On réduit l'acide cétonique précédent par la technique de Wolff-Kishner-Minlon. On obtient l'acide (XXII), rendement 75 %, E_7 210-212°. On recristallise dans le mélange benzène éther de pétrole, F 78°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{15}H_{16}O_2$

calculé 228,28 trouvé 226,8

Amide : paillettes incolores recristallisées dans le benzène, F 137°.

Analyse : $C_{15}H_{17}ON$ (277,29) N % calculé 6,16 trouvé 6,10

Acide δ-(méthyl-4 naphtyl-1) valérique (XXVII)

- **γ-(méthyl-4 naphtoyl-1)butyrate d'éthyle (XXIII)**

On condense l'α-méthylnaphtalène avec le chlorure-ester éthylique glutarique au moyen du chlorure d'aluminium et en solution dans le sulfure de carbone. Le complexe solide prend une teinte brun foncé. On effectue la série des traitements habituels, coloration brune dans le sulfure de carbone. On obtient l'ester (XXIII), rendement 67 %, E_3 205°, huile jaune visqueuse d_4^{22} 1,119 $n_D^{22,1}$ 1,5722 R M : calculée 83,4 trouvée 80,2

Analyse : $C_{18}H_{20}O_3$ (284,34) C % calculé 76,03 trouvé 76,51
H % calculé 7,09 trouvé 7,05

- **acide γ-(méthyl-4 naphtoyl-1) butyrique (XXV)**

On prépare cet acide par saponification de l'ester précédent (XXIII) avec 100 % de rendement. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, cristaux incolores, F 115°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{16}H_{16}O_3$

calculé 256,29 trouvé 256,7

- acide δ (méthyl 4 naphtyl-1) valérique (XXVII)

On prépare cet acide par réduction de l'acide cétonique (XXV) au moyen de la méthode de Wolff-Kishner Minlon. On obtient 24 g d'acide (XXVIII), rendement 74 %, E_3 207°. On recristallise dans le benzène, aiguilles incolores assez solubles dans le benzène bouillant, F 134°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{16}H_{18}O_2$

calculé 242,30 trouvé 242,2

Amide : paillettes incolores recristallisées dans le mélange benzène-éther de pétrole, F 106°.

Analyse : $C_{16}H_{19}ON$ (241,32) N % calculé 5,80 trouvé 5,83

Acide δ-(éthyl-4 naphtyl-1) valérique (XXVIII)

- γ (éthyl-4 naphtoyl-1) butyrate d'éthyle (XXIV)

On condense l'α éthylnaphtalène avec le chlorure ester éthylique glutarique au moyen du chlorure d'aluminium et en solution dans le sulfure de carbone. Le complexe est solide et de couleur brun noir. On effectue la série des traitements habituels, coloration brune dans le sulfure de carbone, on obtient 5 g d'ester (XXIV), rendement 47 %, E_3 212° huile jaune très visqueuse, $n_D^{17,6}$ 1,5780.

Analyse : $C_{19}H_{22}O_3$ (298,37) C % calculé 76,48 trouvé 75,89
H % calculé 7,43 trouvé 7,48

- acide γ (éthyl-4 naphtoyl-1) butyrique (XXVI)

On prépare cet acide par saponification de l ester (XXIV) avec un rendement de 100 %. On le recristallise dans l'éther de pétrole, poudre micro-cristalline, F 100°,5.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{17}H_{18}O_3$

calculé 270,31 trouvé 269,2

- acide δ-(éthyl-4 naphtyl-1) valérique (XXVIII)

On réduit l'acide cétonique au moyen de la technique de Wolff-Kishner-Minlon. On effectue la série des traitements habituels On obtient l'acide (XXVIII), rendement 78 %. On recristallise cet acide dans le mélange benzène-éther de pétrole, poudre incolore, F 122°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{17}H_{20}O_2$

calculé 256,33 trouvé 255,8

Acide γ-(méthyl-4' benzo-1',2', 1,2 cyclohepten) yl-5') butyrique (XXXI)

- β-((méthyl-4' benzo-1',2', 1,2 cyclohepten) oyl-5') propionate de méthyle (XXIX)

On condense le méthyl-4' benzo-1',2', 1,2 cycloheptène avec le chlorure-ester méthylique succinique au moyen du chlorure d'aluminium en solution dans le sulfure de carbone, coloration brun du complexe qui est visqueux. On obtient l'ester (XXIX) avec 71 % de rendement, E_2 180-182°, huile très visqueuse d_4^{24} 1,106 $n_D^{23,6}$ 1,5451 R M : calculée 76,5 trouvée 78,1

Analyse : $C_{17}H_{22}O_3$ (274,35) C % calculé 74,42 trouvé 75,01
H % calculé 8,08 trouvé 8,01

- acide β-((méthyl-4' benzo-1',2', 1,2 cyclohepten) oyl 5') propionique (XXX)

Par saponification de l'ester précédent (XXIX), on obtient l'acide attendu (XXX) avec 100 % de rendement. On le recristallise dans le mélange benzène éther de pétrole sous forme de paillettes incolores, F 119°,

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{16}H_{20}O_3$

calculé 260,32 trouvé 261,3

- acide γ-((méthyl-4' benzo-1',2', 1,2 cyclohepten) yl-5') butyrique (XXXI)

On réduit l'acide cétonique (XXX) au moyen de la technique de Wolff-Kishner Minlon. On obtient l'acide attendu (XXXI) avec un rendement de 80 %, E_{25} 187,5-188°. On recristallise dans l'éther

pétrole, sous forme de cristaux incolores, F 77°,5.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{16}H_{22}O_2$

calculé 248,3 trouvé 248,9

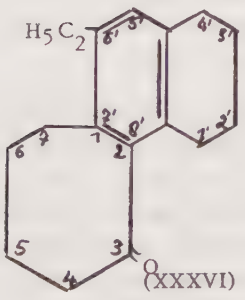
Amide : paillettes brillantes recristallisées dans le mélange benzène-éther de pétrole, F 148°.

DEUXIEME PARTIE

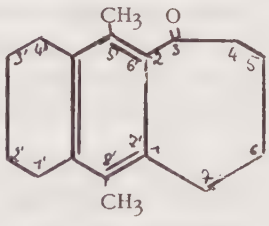
Etude de la cyclisation au moyen de l'acide polyphasphorique des acides δ-aryl valériques.

Nous avons effectué ces cyclisations dans des conditions de température un peu différente de celles utilisées dans la première partie du chapitre I. En effet, nous avons remarqué que les rende - ments étaient un peu plus élevés si la température réactionnelle est portée à 110-120° et pendant plus longtemps.

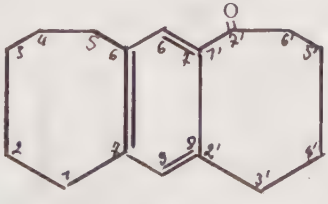
Nous avons ainsi obtenu avec 32 % de rendement l'éthyl-6' tétralino-7',8', 1.2 cyclohepténone-3 (XXXVI), cétone qui, semble-t-il, présente un empêchement stérique considérable, car nous



(XXXVI)



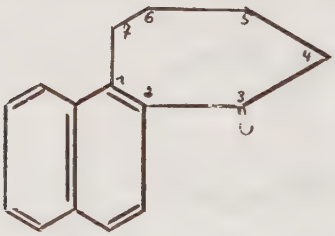
(XXXVII)



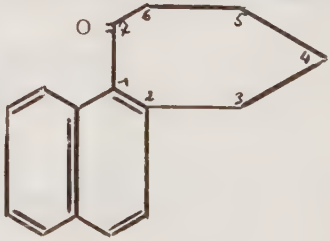
(XXXVIII)

n'avons pu obtenir aucun des dérivés caractéristiques habituels. Avec 43 % de rendement, nous obtenons la diméthyl-5',8' tétralino-7',6', 1.2 cyclohepténone-3 (XXXVII) déjà préparée par la même technique par H. Stetter. B. Schäfer et A. Spangenberger (11) qui n'ont pas indiqué si cette cétone donne des dérivés caractéristiques.A partir de l'acide δ-(benzosubéranyl-7) valérique, nous obtenons avec 71 % de rendement la céto-7' cyclohepteno-2',1', 7',8 benzosubérane (XXXVIII). La cyclisation est univoque et se fait uniquement en 8', ce fait est en accord avec les récents travaux de H. Christol et collab, (51) : l'acide polyphosphorique oriente la réaction dans le sens de la production unique d'une structure linéaire. Notons que la cétone obtenue ne semble pas présenter d'empêchement stérique car nous avons pu préparer ces dérivés caractéristiques. Ces considérations devraient nous amener ainsi à esquisser une théorie générale de la réaction de cyclisation au moyen de l'acide phosphorique. Jusqu'à présent, aucune donnée de ce genre n'ayant été formulée dans la bibliographie, il semble que les matériaux théoriques physiques manquent tant concernant la structure des acides polyphosphoriques que leur mode d'action, Aussi, nous garderons-nous de formuler toute théorie qui ne pourrait être que spéculative et laisserons à l'avenir et à de nouvelles recherches le soin de conclure à ce sujet.

La cyclisation des acides δ-(naphtyl-1 et 2) valériques nous a donné les naphtocyclohepténones attendus (XXXIX) et (XL) avec respectivement 68 % et 70 % de rendement. Ces cétones ont les configurations indiquées uniques et ne présentent pas de phénomènes d'empêchement stérique. Les acides δ-(méthyl-4 et éthyl-4) naphtyl-1 valériques ont donné les naphtocyclohepténones substi-

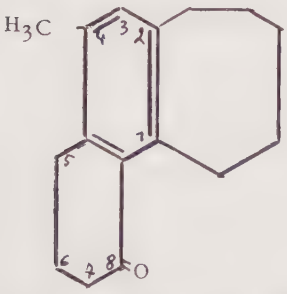


(XXXIX)



(XL)

tuées (XLI) et (XLII) attendues avec respectivement 65 % et 53 % du rendement théorique.



Nous noterons pour terminer que la cyclisation de l'acide γ-((méthyl-4' benzo-1',2', 1.2 cyclo-hepten) yl-5') butyrique au moyen du tétrachlorure d'étain en solution dans le sulfure de carbone nous donne la céto-8 tétrahydro-5.6.7.8. méthyl-4 cyclohepténo-1.2 naphtalène (XLIII) avec 80 % de rendement. Contrairement à la cétone (XXXVI) cette cétone donne facilement des dérivés caractéristiques et ne semble pas présenter de phénomènes d'empêchement stérique. Notons d'ailleurs que l'éthyl-6' tétralino-7',8', 1.2 cyclohepténone-3 n'a pas pu être réduite au moyen de la réaction de Wolff-Kishner-Minlon.

PARTIE EXPERIMENTALE

Ethyl-6' tétralino-7'.8', 1.2 cyclohepténone-3 (XXXVI)

On cyclise l'acide δ-(éthyl-3 tétralyl-7) valérique au moyen de la technique de Gilmore et Horton, coloration rouge foncé de la solution. On chauffe pendant 2 heures. On effectue la suite des traitements habituels, coloration orangée dans le benzène. On obtient 3 g de cétone (XXXVI), rendement 32 %, E_5 188°, huile très visqueuse $n_D^{21,2}$ 1,5681.

Analyse : $C_{17}H_{22}O$ (242,35) C % calculé 84,25 trouvé 85,01
H % calculé 9,15 trouvé 9,20

Diméthyl-5'.8' tétralino-7'.6', 1.2 cyclohepténone-3 (XXXVII)

Au moyen de la technique de Gilmore et Horton on cyclise l'acide δ-(diméthyl-5.8 tétralyl-7) valérique en la cétone (XXXVII). On chauffe la solution pendant une heure et demie et celle-ci prend une teinte rouge foncé. On maintient la température à 125°. On effectue la série des traitements habituels, coloration brun clair dans le benzène. On obtient la cétone (XXXVII), rendement 43 %, E_3 186°. On recristallise dans l'alcool, paillettes incolores, F 117,5°.

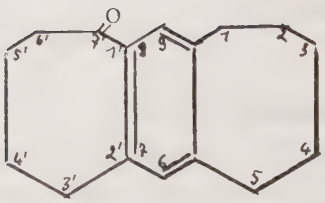
Analyse : $C_{17}H_{22}O$ (242,35) C % calculé 84,25 trouvé 83,91
H % calculé 9,15 trouvé 9,10

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : paillettes rouges recristallisées dans l'alcool, F_{inst} 135°.

Analyse : $C_{23}H_{26}O_4N_4$ (422,47) N % calculé 13,26 trouvé 13,36

Céto-7' cyclohepténo-2'.1', 7.8 benzosubérane (XXXVIII)

On cyclise l'acide δ-((benzo-1'.2', 1.2 cyclohepten) yl-4') valérique au moyen de la technique de Gilmore et Horton. Le mélange prend une teinte brun rouge, On chauffe à 100° pendant une heu-



re et demie. Ensuite on effectue la série des traitements habituels, coloration jaune pâle dans le benzène et fluorescence verte. On obtient la cétone attendue (XXXVIII), rendement 71 %, E_6 205°. On recristallise dans l'alcool, cristaux incolores F 92°.

Analyse : $C_{16}H_{20}O$ (228,32) C % calculé 84,16 trouvé 84,14
H % calculé 8,83 trouvé 8,85

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : cristaux rouges recristallisés dans l'alcool, F_{inst} 168°.

Analyse : $C_{22}H_{24}O_4N_4$ (408,44) N % calculé 13,72 trouvé 13,69

Oxime : poudre incolore recristallisée dans le mélange benzène-éther de pétrole, F_{inst} 158°.

Analyse : $C_{16}H_{21}ON$ (243,34) N % calculé 5,76 trouvé 5,77

Naphto-1'.2', 1.2 cyclo hepténone-3 (XXXIX)
(ou céto-3' cyclohepténo-1'.2', 1.2 naphtalène)

On cyclise l'acide δ-(naphtyl-1) valérique au moyen de la technique de Gilmore et Horton. On chauffe pendant une heure au bain-marie, coloration brune de la solution. On effectue la série des traitements habituels, coloration jaune dans le benzène. On obtient la cétone (XXXIX), rendement 68 %, E_3 170-171°, huile jaune très visqueuse, ne cristallisant pas après plusieurs mois à la glacière. d_4^{22} 1,152 $n_D^{18,6}$ 1,6470 R M : calculée 62,5 trouvée 64,2.

Analyse : $C_{15}H_{14}O$ (210,26) C % calculé 85,68 trouvé 86,23
H % calculé 6,71 trouvé 6,75

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : cristaux rouges recristallisés dans l'alcool, F_{inst} 238°.

Analyse : $C_{21}H_{18}O_4N_4$ (390,39) N % calculé 14,35 trouvé 14,40

Semicarbazone : Cristaux incolores recristallisés dnas l alcool F_{inst} 271°.

Analyse : $C_{16}H_{17}ON_3$ (267,32) N % calculé 15,72 trouvé 15,65

Oxime : Cristaux incolores recristallisés dans le mélange benzène éther de pétrole, F_{inst} 173°.

Analyse : $C_{15}H_{15}ON$ (225,28) N % calculé 6,22 trouvé 6,26

Naphto-1'.2', 1.2 cyclohepténone-7 (XL)
(ou céto 7' cyclohepténo 1'.2', 1.2 naphtalène)

Par cyclisation de l'acide δ-(naphtyl-2) valérique au moyen de la technique de Gilmore et Horton on obtient la cétone attendue (XL). La solution prend une teinte brune. On obtient la cétone (XL), rendement 70 %, E_8 183-185°, huile jaune très visqueuse ne cristal lisant pas.

Analyse : $C_{15}H_{14}O$ (210,26) C % calculé 85,68 trouvé 85,01
H % calculé 6,71 trouvé 6,73

Dinitro 2.4 phénylhydrazone : cristaux rouge orangé recristallisés dans l'alcool, F_{inst} 202°.

Analyse : $C_{21}H_{18}O_4N_4$ (390,39) N % calculé 14,35 trouvé 14,36

Semicarbazone : cristaux incolores recristallisés dans l'alcool, F_{inst} 241°.

Analyse : $C_{16}H_{17}ON_3$ (267,32) N % calculé 15,72 trouvé 15,77

Méthyl 4' naphto 1'.2', 1.2 cyclohepténone 3 (XLI)
(ou méthyl-4 céto 3' cyclohepténo-1'.2', 1.2 naphtalène)

On cyclise l'acide δ-(méthyl-4 naphtyl-1) valérique au moyen de la technique de Gilmore et Horton. On chauffe à 100° le mélange coloration brun noir. On effectue la série des traitements habituels, coloration brune dans le benzène. On obtient la cétone (XLI), ren

dement 65 %, E_3 189°, huile jaune très visqueuse cristallisant en aiguilles incolores, très solubles dans l'alcool bouillant. On recristallise dans l'alcool aqueux, F 88°.

Analyse : $C_{16}H_{16}O$ (224,29) C % calculé 85,68 trouvé 85,66
H % calculé 7,19 trouvé 7,20

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : cristaux orangés peu solubles dans l'alcool bouillant. On recristallise dans le benzène, F_{inst} 282,5°.

Analyse : $C_{22}H_{20}O_4N_4$ (404,41) N % calculé 13,86 trouvé 13,93

Semicarbazone : poudre incolore recristallisée dans l'alcool, F_{inst} 253°.

Analyse : $C_{17}H_{19}ON_3$ (281,35) N % calculé 14,94 trouvé 14,86

Oxime : fines aiguilles incolores en touffes recristallisées dans le benzène, F_{inst} 189°.

Analyse : $C_{16}H_{17}ON$ (239,30) N % calculé 5,85 trouvé 5,80

Ethyl-4' naphto-1'.2', 1.2 cyclohepténone-3 (XLII)
(ou éthyl-4 céto-3' cyclohepténo-1'.2', 1.2 naphtalène)

On cyclise l'acide δ-(éthyl-4 naphtyl-1) valérique selon la technique de Gilmore et Horton. On chauffe à 120°, coloration brun foncé du mélange. On effectue la série des traitements habituels, coloration orangé foncé dans le benzène. On obtient la cétone (XLII), rendement 53 %, E_{17} 230°. On recristallise dans l'éther de pétrole, poudre incolore, F 90°.

Analyse : $C_{17}H_{18}O$ (238,31) C % calculé 85,67 trouvé 86,02
H % calculé 7,61 trouvé 7,63

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : cristaux orangés recristallisés dans l'alcool, F_{inst} 224,5°.

Analyse : $C_{23}H_{22}O_4N_4$ (418,44) N % calculé 13,39 trouvé 13,28

Céto-8 tétrahydro-5,6,7 méthyl-4 cyclohepténo 1.2 naphtalène (XLIII)

On prépare le chlorure de l'acide γ-((méthyl-4' benzo-1'. 2'.1.2 cyclohepten) yl 5') butyrique au moyen du chlorure de thionyle et en solution dans l'éther anhydre. On chauffe au bain-marie pendant 2 heures. On évapore sous vide l'éther et le chlorure de thionyle en excès. On cyclise au moyen du tétrachlorure d'étain en solution dans le sulfure de carbone. On effectue la série des traitements habituels. On obtient la cétone (XLIII) avec 80 % de rendement E_2 162 165°, huile jaune très visqueuse cristallisant peu à peu. On recristallise dans l'alcool, cristaux incolores, F 63,5°.

Analyse : $C_{16}H_{20}O$ (228,32) C % calculé 84,16 trouvé 84,19
H % calculé 8,83 trouvé 8,87

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : paillettes rouges recristallisées dans l'alcool, F_{inst} 176,5°.

Analyse : $C_{22}H_{24}O_4N_4$ (408,44) N % calculé 13,72 trouvée 13,67

Semicarbazone : poudre microcristalline incolore recristallisée dans l'alcool, F_{inst} 199°,

Analyse : $C_{17}H_{23}ON_3$ (285,38) N % calculé 14,73 trouvé 14,80

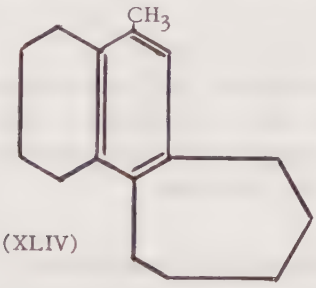
Oxime . cristaux incolores recristallisés dans le benzène, F_{inst} 160,5°.

Analyse : $C_{16}H_{21}ON$ (243,44) N % calculé 5,76 trouvé 5,73

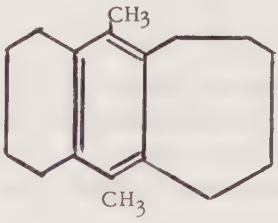
TROISIEME PARTIE *

Hydrocarbures semiaromatiques tricycliques à cycle cyclohepténique et étude de la substitution du naphto-1.2 cyclo-heptène au moyen de la réaction de Friedel-Crafts.

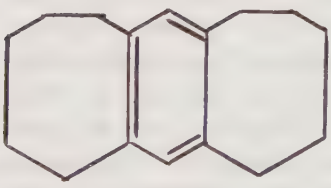
Nous avons réduit certaines des cétones décrites dans la deuxième partie au moyen de la réaction de Wolff-Kishner-Minlon, la réaction de Clemmensen-Martin n'étant pas suffisamment efficace et donnant de mauvais rendements.



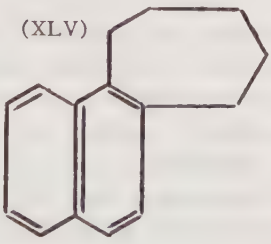
(XLIV)



(XLV)



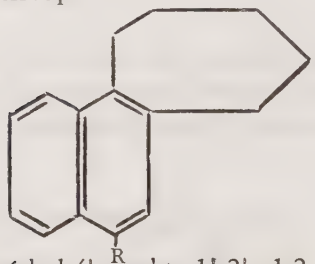
(XLVI)



(XLVII)

* **Remarque** : Nous indiquons deux façons différentes de nomenclature sur le bien fondé desquelles nous ne nous prononcerons pas ; les règles officielles paraissent assez peu nettes pour ce genre de composés polycycliques à cycles complexes.

Nous obtenons ainsi . la cyclohepténo-7.8 méthyl-5 tétraline (XLIV) avec 80 % de rendement, la cyclohepténo-6.7 diméthyl-5.8 tétraline (XLV) avec 19 % de rendement, le cyclohepténo-7.8 benzo-subérane (XLVI) avec 89 % de rendement. A partir des cétones naphtocyclohepténiques nous obtenons le naphto-1'.2', 1.2 cyclo-heptène (cyclohepténo-1.2 naphtalène) (XLVII) avec 41 % de rende-ment. Les cétones 4' méthylé et 4' éthylé naphtocyclohepténiques (XLI) et (XLII) nous donnent respectivement les hydrocarbures correspondants :



XLVIII) R = CH_3

XLIX) R = C_2H_5

L) R = $COCH_3$

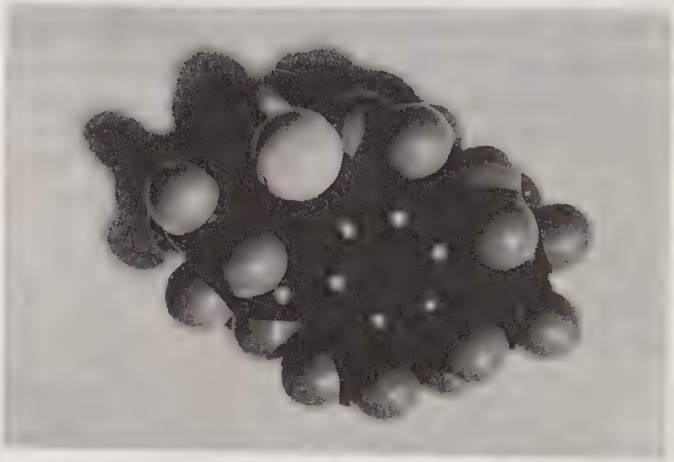
méthyl-4' naphto-1'.2', 1.2 cycloheptène (ou cyclohepténo-1.2 mé-thyl-4 naphtalene) (XLVIII) avec 80 % de rendement théorique et éthyl-4' naphto-1'.2', 1.2 cycloheptène (ou cyclohepténo-1.2 éthyl-4 naphtalène) (LXLIX) avec 75 % de rendement.

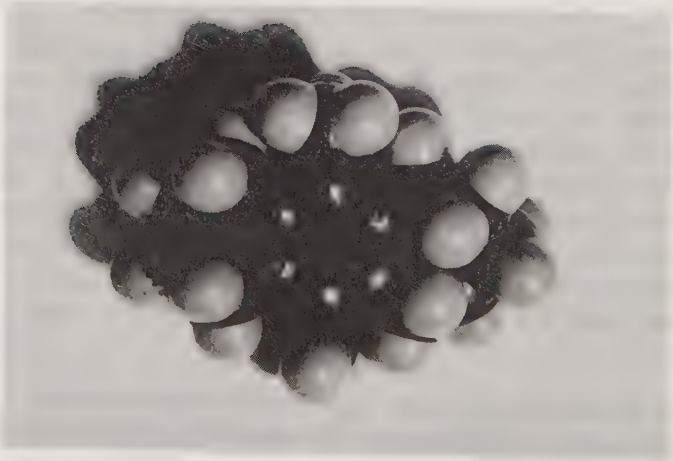
Acétylation du cyclohepténo-1.2 naphtalène.

Nous procédons en solution dans le sulfure de carbone et obtenons une cétone F 98° qui est l'acétyl-4' cyclohepténo-1.2 naphtalène (L). Après étude de la courbe d'absorption infra-rouge du dérivé éthylé par réduction par Wolff-Kishner-Minlon, ce dernier possède la structure de l'éthyl-4 cyclohepténo-1.2 naphtalène. Mais la possibilité n'est pas exclue qu'une cétone isomère de struc-ture non déterminée se produise dans cette réaction ; une huile non cristallisable s'est déposée dans les eaux mères de cristallisation de la cétone F =98°, en trop faibles quantités d'ailleurs pour être étudiées.

Avant de terminer cette étude, nous devons parler de l'em-pêchement stérique qui semble être responsable de la non-réduction de la diméthyl-5.8 tétralinocyclohepténone-3 (XXXVII) au moyen

de la méthode de Clemmensen Martin et après huit jours de chauffage la cétone a été récupérée intégralement. Le modèle stérique (cliché 1) de cette cétone semble confirmer ce fait. Cependant, par la technique de Wolff Kishner Minlon, nous obtenons avec un mauvais rendement l'hydrocarbure attendu dont nous représentons le modèle stérique (cliché 2).





ETUDE SPECTOGRAPHIQUE

Nous ne reviendrons pas sur ce qui a été exposé dans les généralités au premier chapître (p. 69) et qui demeure valable dans cette série.

Dans le tableau I ci-dessous nous avons indiqué les conditions dans lesquelles les spectres ont été établis, le solvant étant le benzène.

Tableau I

Produits	mg dans 1 ml de solvant	Tableau des spectres	n°
naphto-1'.2', 1.2 cycloheptène (XLVII)	96,2	IV	13
méthyl-4' naphto-1'.2', 1.2 cycloheptène (XLVIII)	97	IV	14
éthyl-4' naphto-1'.2', 1.2 cycloheptène (XLIX)	94,8	IV	15
cyclohepténo-7.8 méthyl-5 tétraline (XLIV)	pastille KBr	IV	16
diméthyl-5.8 cyclohepténo-6.7 tétraline (XLV)	95	III	12
cyclohepténo-7.8 benzosubérane (XLVI)	pastille KBr	III	11

Naphto-1'.2', 1.2 cycloheptène (XLVII) ; tableau IV n° 13

L'étude de cette courbe nous montre la structure disubstituée 1.2 de l un des noyaux benzéniques par une bande intense à 741 cm-1 et la structure 1.2.3.4 tétrasubstituée de l'autre noyau benzénique par une bande intense à 808 cm-1. Nous avons le doublet à 971 et 956 cm-1 et la bande à 832 cm-1 (très faible dans ce cas). Nous noterons l'absence de la bande à 1368 cm-1 signalée précédemment mais de même que dans le tétrahydrophénanthrène (44) la présence d'une bande aux environs de 1395 cm-1.

Méthyl-4' naphto-1'.2', 1.2 cycloheptène (XLVIII) : tableau IV n° 14

Ce spectre nous montre par une bande à 754 cm-1 la structure 1.2 disubstituée de l'un des noyaux benzéniques et par les bandes à 883 et 868 cm-1 la structure 1.2.3.4.5 pentasubstituée de l'autre. Nous avons le doublet à 975 et 962 cm-1 ainsi que la bande à 832 cm-1.

Ethyl-4' naphto-1'.2', 1.2 cycloheptène (XLIX) : tableau IV n° 15

Ce spectre est identique au précédent. Nous releverons les bandes à 757 cm-1 correspondant à la structure disubstituée du noyau benzénique, les bandes à 886 et 867 cm-1 correspondant à la structure 1.2.3.4.5 pentasubstituée de l'autre noyau, le doublet à 978 et 958 cm-1 ainsi que la bande à 832 cm-1.

Cyclohepténo-7.8 méthyl-5 tétraline (XLIV) : tableau IV n° 16.

Ce spectre est assez comparable à celui du méthyl-9 octahydrophénenthrène (44). Dans le domaine de la pentasubstitution du noyau benzénique nous avons les bandes à 875 et 867 cm-1. Présence du doublet à 975 et 960 cm-1 ainsi que la bande à 832 cm-1.

Cyclohepténo-6.7 diméthyl-5.8 tétraline (XLV) : tableau III n° 12

Ce spectre est identique a celui de l'hexaméthylbenzène (43) et se caractérise par un petit nombre de bandes faibles. Nous avons les bandes à 838 et 972-960 cm-1.

Cyclohepténo 7.8 benzosubérane (XLVI) : tableau III n° 11

Ce spectre se caractérise par un petit nombre de bandes de faible intensité dans la région 1.400 à 1.000 cm-1. Nous trouvons dans le domaine 1.000-650 cm-1 trois bandes fondamentales intenses :

- bandes 970-830 cm-1 signalées dans tous ces dérivés,
- bande à 900 cm-1 qui est la seule pour caractériser la tétrasubstitution 1.2.4.5 du noyau aromatique. Nous signalons que cette valeur de 900 cm-1 est nettement en dehors du domaine 855-879 cm-1 prévu pour cette substitution.

Nous avons réuni dans le tableau II ci-dessous les bandes caractéristiques de ces composés.

T a b l e a u II

Produits	C-H out of plane					
		12345	1234	1245	12	
naphto-1'.2', 1.2 cycloheptène	832	-	808	-	741	971-956
méthyl-4' naptho-1'.2', 1.2 cycloheptène	832	883-868	-	-	754	975-962
éthyl-4' naphto-1'.2', 1.2 cycloheptène	832	886-867	-	-	757	978-958
cyclohepténo-7.8 méthyl-5 tétraline	832	873-867	-	-	-	975-960
cyclohepténo-7.8 benzosubérane	830	-	-	900	-	970-
cyclohepténo-6.7 diméthyl-5.8 tétraline	838	-	-	-	-	972-960

PARTIE EXPERIMENTALE

Cyclohepténo-7.8 méthyl-5 tétraline (XLIV)

Cet hydrocarbure est obtenu par réduction selon la technique de Wolff Kishner-Minlon de la céto-8 tétrahydro-5.6.7.8 méthyl-4 cyclohepténo-1.2 naphtalène (XLIII). On obtient l'hydrocarbure (XLIV) avec 80 % de rendement, E_2 140°, huile incolore visqueuse cristallisant dans l'éther de pétrole, F=50°, Cet hydrocarbure ne donne aucun complexe moléculaire avec l'acide picrique et autres réactifs analogues.

Analyse : $C_{16}H_{22}$ (214,34) C % calculé 89,65 trouvé 90,07
H % calculé 10,35 trouvé 10,28

Diméthyl-5.8 cyclohepténo-6.7 tétraline (XLV)

On réduit par la technique de Wolff Kishner-Minlon la cétone (XXXVII)et on obtient l'hydrocarbure (XLV) avec 19 % de rendement, E_3 140°. Le produit cristallise immédiatement. On le recristallise dans le mélange benzène-alcool, F 90°.

Analyse : $C_{17}H_{24}$ (228,36) C % calculé 89,41 trouvé 89,67
H % calculé 10,59 trouvé 10,58

Cyclohepténo-7.8 benzosubérane (XLVI)

On réduit la cétone (XXXVIII) par la méthode de Clemmensen-Martin en chauffant pendant huit jours. On effectue la série des traitements habituels. On obtient l'hydrocarbure (XLVI), rendement 89 %, E_3 170°. Le produit cristallise immédiatement. On le recristallise dans l'alcool, paillettes nacrées incolores, F 135°,

Analyse : $C_{16}H_{22}$ (214,34) C % calculé 89,65 trouvé 89,05
H % calculé 10,35 trouvé 10,40

Naphto-1'.2', 1.2 cycloheptène (XLVII)

On réduit les naphto-1'.2', 1.2 cyclohepténones(XXXIX) et

(XL) par la technique de Wolff-Kishner-Minlon. On obtient l'hydrocarbure attendu (XLVII) avec 41 % de rendement dans les deux cas. $E_{18,5}$ 190°, huile incolore, d_4^{22} 1,062, $n_D^{21,2}$ 1,6210, R M : calculée 62,5, trouvée 64,5 cristallisant peu à peu. On recristallise dans l'alcool, paillettes incolores, F 35,5°. Cet hydrocarbure a déjà été obtenu par une autre méthode F 41° (52).

Analyse : $C_{15}H_{16}$ (196,28) C % calculé 91,78 trouvé 91,88
H % calculé 8,22 trouvé 8,20

Picrate : cristaux orangés recristallisés dans l'alcool absolu, F 103°. La bibliographie indique 102° (52).

Analyse : $C_{21}H_{19}O_7N_3$ (425,39) N % calculé 9,88 trouvé 9,81

Complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone : cristaux rouges recristallisés dans l'alcool absolu, F 91°.

Analyse : $C_{28}H_{21}O_7N_3$ (511,47) N % calculé 8,22 trouvé 8,25

Méthyl-4 naphtol'.2', 1.2 cycloheptène (XLVIII)

On réduit la cétone (XLI) au moyen de la technique de Wolff-Kishner-Minlon avec 80 % de rendement. On effectue la série des traitements habituels, E_2 147°. On recristallise dans l'alcool, aiguilles incolores, F 76°.

Analyse : $C_{16}H_{18}$ (210,30) C % calculé 91,37 trouvé 91,42
H % calculé 8,63 trouvé 8,62

Picrate : aiguilles rouge ocre recristallisées dans l'alcool absolu F 99°.

Analyse : $C_{22}H_{21}O_7N_3$ (439,41) N % calculé 9,56 trouvé 9,50

Complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone : paillettes rouge violacé recristallisées dans l'alcool absolu, F_{inst} 118,5-119°.

Analyse : $C_{29}H_{23}O_7N_3$ (525,50) N % calculé 8,00 trouvé 8,05

Ethyl-4' naphto-1'.2', 1.2 cycloheptène (XLIX)

On réduit par la technique de Wolff-Kishner-Minlon la cétone (XLII) et on obtient l'hydrocarbure (XLIX) avec 80 % de rendement E_{12} 190°. Huile incolore cristallisant peu à peu. On recristallise dans le mélange éther de pétrole-benzène, paillettes nacrées incolores, F = 62°.

Analyse : $C_{17}H_{20}$ (224,33) C % calculé 91,01 trouvé 91,00
H % calculé 8,99 trouvé 9,00

Complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone : cristaux rouges recristallisés dans l'alcool absolu, F_{inst} 100°.

Analyse : $C_{30}H_{25}O_7N_3$ (539,52) N % calculé 7,79 trouvé 7,83

Acétyl-4' naphto-1'.2', 1.2 cycloheptène (L)

On condense le naphto-1'.2', 1.2 cycloheptène avec le chlorure d'acétyle au moyen du chlorure d'aluminium et en solution dans le sulfure de carbone. En partant de 7 g d'hydrocarbure (XLVII), de 3 g de chlorure d'acétyle, de 10 g de chlorure d'aluminium, il se forme un complexe vert foncé. On effectue la série des traitements habituels. On obtient la cétone (L), rendement 98 %, E_{12} 224°. On recristallise dans l'éther de pétrole, cristaux incolores, F 98°.

Analyse : $C_{17}H_{18}O$ (238,31) C % calculé 85,67 trouvé 85,21
H % calculé 7,61 trouvé 7,63

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : cristaux rouge brique recristallisés dans l'alcool, F_{inst} 163°.

Analyse : $C_{23}H_{22}O_4N_4$ (418,44) N % calculé 13,39 trouvé 13,49

CHAPITRE III

SYNTHESE ET ETUDE D'HYDROCARBURES CYCLOOCTENIQUES ACCOLES A DES NOYAUX AROMATIQUES BENZENIQUES OU CONDENSES, SUBSTITUES OU NON EN DIFFERENTES POSITIONS.

Nous divisons ce troisième chapitre en trois parties. Dans la première partie, nous étudierons la synthèse de quelques acides ε-aryl caproïques dont la cyclisation, au moyen de l'acide polyphosphorique, sera le sujet de la deuxième partie. La troisième partie comportera l'étude de quelques hydrocarbures semiaromatiques cycloocténiques et vérification des structures proposées au moyen des spectres infra-rouge.

PREMIERE PARTIE

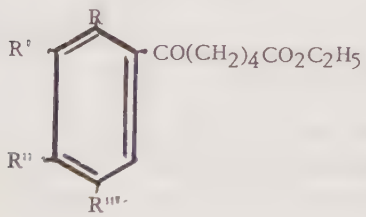
Synthèse des acides ε-aryl caproïques.

Nous avons préparé le chlorure du monoester éthylique de l'acide adipique $ClCO(CH_2)_4CO_2C_2H_5$ par action du chlorure de thionyle sur le monoester. Ce dernier s'obtient assez facilement en utilisant une méthode ancienne dûe à Fourneau et décrite plus récemment par Cason (53), consistant à chauffer à une température supérieure à 100° un mélange équimoléculaire d'acide adipique et de son diester.

A. Condensation du chlorure-ester éthylique adipique avec des noyaux benzéniques substitués ou non.

La condensation de ce chlorure-ester avec les différents noyaux aromatiques étudiés se fait facilement dans les conditions déjà indiquées au premier chapitre pour le chlorure ester éthylique glutarique.

Nous avons ainsi obtenu : avec le benzène, le δ-benzoyl valérate d'éthyle (I) déjà connu (54), (55). avec le toluène, le δ-(méthyl 4 benzoyl) valérate d'éthyle (II) , avec le p xylène, le δ-(diméthyl 2.5 benzoyl) valérate d'éthyle (III) , avec le m xylène, le δ-(diméthyl 2.4 benzoyl) valérate d'éthyle (IV) , avec l'o xylène, le δ-(diméthyl 3.4 benzoyl) valérate d'éthyle (V) ; avec l'éther méthylique de l'o-crésol, le δ-(méthyl 3 méthoxy 4 benzoyl) valérate d'éthyle (VI) , avec le vératrol, le δ-(diméthoxy 3.4 benzoyl) valérate d'éthyle (VII).



I) $R = R' = R'' = R''' = H$

II) $R = R' = R''' = H$ $\quad R' = CH_3$

III) $R = R''' = CH_3$ $\quad R' = R'' = H$

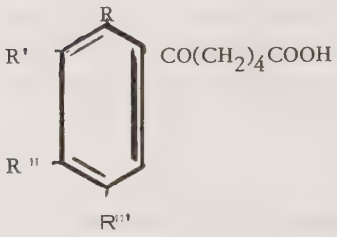
IV) $R = R'' = CH_3$ $\quad R' = R''' = H$

V) $R' = R'' = CH_3$ $\quad R = R''' = H$

VI) $R'=CH_3$ $R''=OCH_3$ $R=R'''=H$

VII) $R'=R''=OCH_3$ $R=R'''=H$

Les acides cétoniques (VIII), (IX), (X), (XI), (XII), (XIII), (XIV) ont été facilement obtenus par saponification des esters précédents correspondants.



VIII) $R = R'=R''=R'''=H$

IX) $R = R'=R'''=H$ $R''=CH_3$

X) $R = R'''=CH_3$ $R'=R''=H$

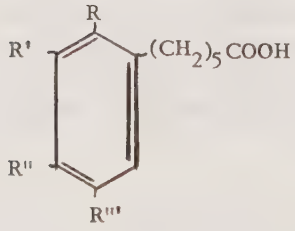
XI) $R = R''=CH_3$ $R'=R'''=H$

XII) $R'= R''=CH_3$ $R=R'''=H$

XIII) $R'= CH_3$ $R''=OCH_3$ $R=R'''=H$

XIV) $R'=R''=OCH_3$ $R=R'''=H$

La réduction du groupement cétonique de cette série d'acides a pu être effectuée avec de bons rendements au moyen de la méthode de Clemmensen-Martin assez longue, mais simple et peu coûteuse. Les acides ε-aryl caproïques suivants ont été obtenus : ε-phényl caproïque (XV), ε-(méthyl-4 phényl) caproïque (XVI), ε-(diméthyl-2.5 phényl) caproïque (XVII), ε-(diméthyl-2.4 phényl)



XV) $R=R'=R''=R'''=H$

XVI) $R=R'=R'''=H$ $R''=CH_3$

XVII) $R=R'''=CH_3$ $R'=R''=H$

XVIII) $R=R''=CH_3$ $R'=R'''=H$

XIX) $R'=R''=CH_3$ $R=R'''=H$

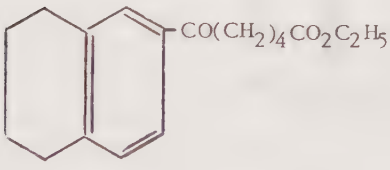
XX) $R'=CH_3$ $R''=OCH_3$ $R=R'''$

XXI) $R'=R''=OCH_3$ $R=R'''=H$

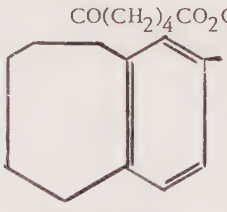
caproïque (XVIII), ε-(diméthyl-3.4 phényl) caproïque (XIX), ε-(méthyl-3 méthoxy-4 phényl) caproïque (XX), ε-(diméthoxy-3.4 phényl) caproïque (XXI).

B. Condensation du chlorure-ester éthylique adipique avec quelques noyaux aromatiques condensés.

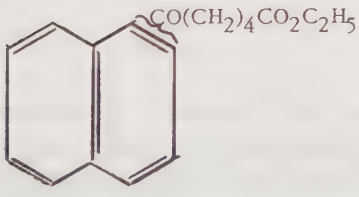
Dans ce domaine, nous avons étudié la condensation avec le chlorure-ester éthylique adipique : de la tétraline, du benzo-1'.2' 1.2 cycloheptène, du naphtalène et du méthyl-1 naphtalène ; nous avons ainsi obtenu respectivement le δ-(tétraloyl-6) valérate d'éthyle (XXII), le δ-((benzo-1':2', 1.2 cyclohepten) oyl-4') valérate d'éthyle (XXIII), le mélange des esters isomères δ-(naphtoyl-1 et 2) valérate d éthyle (XXIV) et (XXV), mélange où le dérivé 2 cristallise et peut être isolé très facilement à l'état pur, le δ-(méthyl-4 naphtoyl-1) valérate d'éthyle (XXVI).



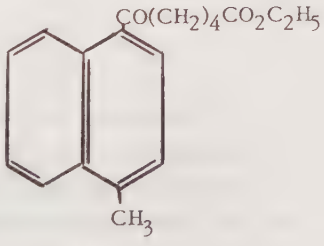
(XXII)



(XXIII)

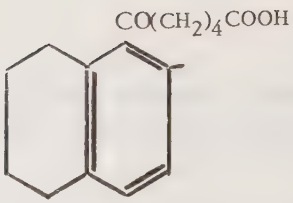


(XXIV) et (XXV)

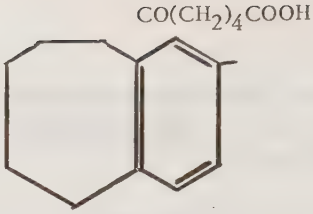


(XXVI)

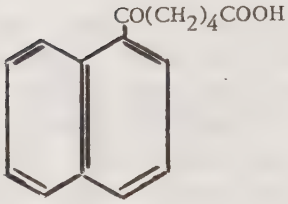
Les acides correspondants (XXVII), (XXVIII), (XXIX), (XXX), (XXXI) ont été facilement obtenus par saponification des esters précédents correspondants.



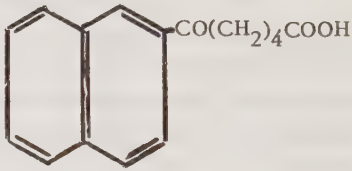
(XXVII)



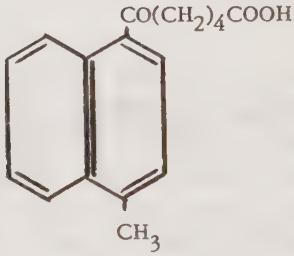
(XXVIII)



(XXIX)



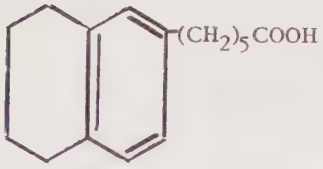
(XXX)



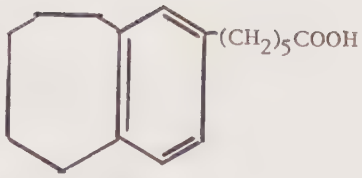
(XXXI)

Ces acides ont été réduits, soit au moyen de la méthode de Clemmensen-Martin, qui demande dans ce cas un plus long temps de chauffage, soit au moyen de la technique de Wolff-Kishner-Minlon qui donne des rendements supérieurs dans le cas des noyaux condensés.

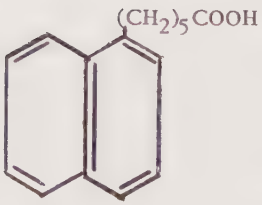
Nous avons obtenu successivement les acides suivants :



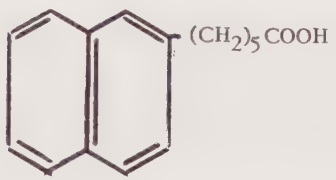
(XXXII)



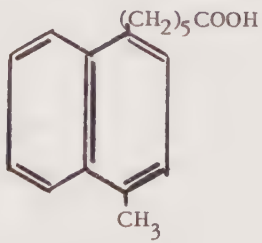
(XXXIII)



(XXXIV)



(XXXV)



(XXXVI)

ε-(tétralyl-6) caproïque (XXXII), ε-((benzo-1'.2', 1.2 cyclohepten) yl-4')caproïque (XXXIII), ε-(naphtyl-1) caproïque (XXXIV), ε-(naphtyl-2)caproïque (XXXV), ε-(méthyl-4 naphtyl-1) caproïque (XXXVI).

PARTIE EXPERIMENTALE

1°) Préparation des matières premières

Chlorure-ester éthylique adipique (XXXIX)

-diester éthylique adipique (XXXVII)

On chauffe à reflux dans un ballon 220 g d acide adipique, 150 g d alcool éthylique absolu, 150 ml de benzène et 30 g d'acide sulfurique concentré. La suite des traitements habituels nous donne le diester (XXXVII). avec un rendement de 82 %, E_{15} 139°.

- monoester éthylique adipique (XXXVIII)

On chauffe au bain d'huile un mélange d'acide adipique et de diester (XXXVII) pendant 48 heures. On obtient le monoester éthylique adipique, rendement 61 %, E_{15} 180°.

- chlorure-ester éthylique adipique (XXXIX)

On chauffe au bain-marie pendant 3 heures le monoester (XXXVIII) et du chlorure de thionyle avec un excès de 10 %. On obtient le chlorure ester avec un rendement de 99,5 %, E_{16} 132°.

2°) Synthèse des acides ε-aryl caproïques.

A. Condensation du chlorure-ester éthylique adipique avec des noyaux benzéniques substitués ou non.

Acide ε-phényl caproïque (XV)

- δ-benzoyl valérate d'éthyle (I)

On condense le benzène avec le chlorure-ester éthylique adipique au moyen du chlorure d'aluminium et en solution dans le benzène lui même. Le complexe est solide de couleur brun-vert. On effectue la série des traitements habituels, coloration jaune, brun et fluorescence verte dans le benzène. On obtient l'ester (I),

avec un rendement de 82 %, E_{14} 198°. On recristallise dans l'éther de pétrole, paillettes incolores, F 26,5°.

Analyse : $C_{14}H_{18}O_3$ (234,28) C % calculé 71,77 trouvé 72,01
H % calculé 7,74 trouvé 7,69

- acide δ-benzoyl valérique (VIII)

Par saponification de l'ester (I), on obtient l'acide (VIII) avec 100 % de rendement. On le recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, fines aiguilles feutrées, F 74°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{12}H_{14}O_3$

calculé 206,23 trouvé 205,37

- acide ε-phényl caproïque (XV)

On réduit l'acide cétonique (VIII) par la méthode de Clemmensen-Martin en chauffant à reflux pendant 8 jours. On obtient l'acide (XV) avec un rendement de 87 %, $E_{13,7}$ 194,5-195°, huile jaune pâle à fluorescence mauve, $d_4^{19,5}$ 1,046 n_D^{18} 1,5224, R M : calculée 55,6 trouvée 55,9

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{12}H_{16}O_2$

calculé 192,2 trouvé 192,5

Amide : paillettes incolores recristallisées dans le benzène, F 106°.

Analyse : $C_{12}H_{17}ON$ (191,26) N % calculé 7,32 trouvé 7,35

Acide ε-(méthyl-4 phényl) caproïque (XVI)

- δ-(méthyl-4 benzoyl) valérate d'éthyle (II)

On condense le toluène avec le chlorure-ester éthylique adipique au moyen du chlorure d'aluminium en solution dans le sulfure de carbone. Le complexe est visqueux de couleur rouge-sang. On effectue la suite des traitements habituels, coloration

rouge dans le sulfure de carbone. On obtient l'ester (II) avec un rendement de 62 %, $E_{11,5}$ 202°, on a 15 g de résine dans le ballon de distillation. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, poudre incolore, F=134°.

Analyse $C_{15}H_{20}O_3$ (248,31) C % calculé 72,55 trouvé 72,83
H % calculé 8,12 trouvé 8,20

- acide δ-(méthyl-4 benzoyl) valérique (IX)

Par saponification de l'ester précédent (II) on obtient l'acide (IX) avec 100 % de rendement. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, paillettes incolores, F 151,5°.

Poids moléculaire par acidimétrie $C_{13}H_{16}O_3$

calculé 220,26 trouvé 221,5

- acide ε-(méthyl-4 phényl) caproïque (XVI)

On réduit par la méthode de Clemmensen-Martin l'acide cétonique (IX). On obtient l'acide (XVI), avec un rendement de 98 %, $E_{14,5}$ 200°. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, paillettes incolores, F 59°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{13}H_{18}O_2$

calculé 206,27 trouvé 207,30

Acide ε-(diméthyl 2,5 phényl) caproïque (XVII)

- δ-(diméthyl 2,5 benzoyl) valérate d'éthyle (III)

On condense le p-xylène avec le chlorure-ester éthylique adipique au moyen du chlorure d'aluminium en solution dans le sulfure de carbone. Le complexe est solide de couleur brune. On effectue la suite des traitements habituels, coloration jaune orangé dans le sulfure de carbone. On obtient l'ester (III), avec un rendement de 73 % $E_{11,5}$ 201°, huile rose $d_4^{22,8}$ 1,033 $n_D^{21,8}$ 1,5082 R M : calculée 74,1 trouvée 75,2.

Analyse : $C_{16}H_{22}O_3$ (262,34) C % calculé 73,25 trouvé 73,12
H % calculé 8,45 trouvé 8,47

acide δ-(diméthyl-2.5 benzoyl) valérique (X)

Par saponification de l'ester (III), on prépare l'acide cétonique (X), rendement 100 %. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, poudre incolore, F 85°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{14}H_{18}O_3$

calculé 234,28 trouvé 233,1

acide ε-(diméthyl-2.5 phényl) caproïque (XVII)

On a cet acide par réduction selon la méthode de Clemmensen-Martin de l'acide cétonique (X). On obtient l'acide (XVII), avec un rendement de 88 %, E_{14} 208-5-209°. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, paillettes incolores, F 38°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{14}H_{20}O_2$

calculé 220,30 trouvé 221,6

Amide : fines aiguilles feutrées, recristallisées dans l'éther de pétrole, F 82°.

Analyse : $C_{14}H_{21}ON$ (219,32) N % calculé 6,39 trouvée 6,42

Acide ε-(diméthyl-2.4 phényl) caproïque (XVIII)

δ-(diméthyl-2.4 benzoyl) valérate d'éthyle (IV)

On condense le m-xylène avec le chlorure-ester éthylique adipique au moyen du chlorure d'aluminium en solution dans le sulfure de carbone. On laisse réagir pendant 20 heures, le complexe prend une teinte rouge. On effectue la suite des traitements habituels, coloration orangée dans le sulfure de carbone. On obtient l'ester (IV) avec 75 % de rendement, $E_{12,5}$ 203°, liquide

incolore , d_4^{19} 1,039, $n_D^{17,9}$ 1,5123, R M : calculée 74,1 trouvée 75,3. On a 10 g de résidu de distillation.

Analyse : $C_{16}H_{22}O_3$ (262,34) C % calculé 73,25 trouvé 73,42
H % calculé 8,45 trouvé 8,42

- acide δ-(diméthyl-2.4 benzoyl) valérique (XI)

On obtient cet acide par saponification de l'ester (IV) avec un rendement de 100 %. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, poudre incolore, F 77,5°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{14}H_{18}O_3$

calculé 234,28 trouvé 235,33

- acide ε-(diméthyl-2.4 phényl) caproïque (XVIII)

On réduit l'acide cétonique précédent (XI) par la méthode de Clemmensen Martin. On obtient l'acide (XVIII) avec un rendement de 50 %, $E_{15,5}$ 210°. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, F = 49°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{14}H_{20}O_2$

calculé 220,30 trouvé 222,1

Amide : aiguilles feutrées recristallisées dans l'éther de pétrole, F = 102°.

Analyse : $C_{14}H_{21}ON$ (219,32) N % calculé 6,39 trouvé 6,34

Acide ε-(diméthyl-3.4 phényl) caproïque (XIX)

- δ-(diméthyl-3.4 benzoyl) valérate d'éthyle (V)

On condense l'o-xylène avec le chlorure-ester éthylique adipique au moyen du chlorure d'aluminium en solution dans le sulfure de carbone. Le complexe est visqueux de couleur rouge sang. On effectue la suite des traitements habituels, coloration orangée dans le sulfure de carbone. On obtient l'ester (V), avec un rendement de 40 %, $E_{14,5}$ 215°.

Analyse : $C_{16}H_{22}O_3$ (263,34) C % calculé 73,25 trouvé 73,31
H % calculé 8,45 trouvé 8,44

- acide δ-diméthyl-3.4 benzoyl) valérique (XII)

On obtient cet acide par saponification de l'ester précédent avec un rendement de 100 %. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, paillettes incolores, F 102°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{14}H_{18}O_3$

calculé 234,28 trouvé 236,15

- acide ε-(diméthyl-3.4 phényl) caproïque (XIX)

On réduit l'acide cétonique (XII) par la méthode de Clemmensen-Martin en l'acide (XIX). On obtient l'acide (XIX), avec un rendement de 94 %, E_{14} 209°. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, cristaux incolores, F 62°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{14}H_{20}O_2$

calculé 220,30 trouvé 221,15

Amide : paillettes nacrées recristallisées dans l'éther de pétrole F 112°.

Analyse : $C_{14}H_{21}ON$ (219,32) N % calculé 6,39 trouvé 6,37

Acide ε(méthyl 3 méthoxy-4 phényl) caproïque (XX)

δ-(méthyl 3 méthoxy 4 benzoyl) valérate d'éthyle (VI)

On condense l'éther méthylique de l'o-crésol avec le chlorure-ester éthylique adipique, au moyen du chlorure d'aluminium en solution dans le sulfure de carbone. Le complexe prend une teinte rouge groseille. On effectue la suite des traitements habituels, coloration rose dans le sulfure de carbone. On obtient l'ester (VI) avec un rendement de 34 %, E_{14} 231°, huile jaune d_4^{20} 1,094, $n_D^{20,7}$ 1,5285, R M : calculée 75,7 trouvée 78,2.

Analyse : $C_{16}H_{22}O_4$ (278,34) C % calculé 69,04 trouvé 70,02
H % calculé 7,97 trouvé 7,99

- acide δ(méthyl-3 méthoxy-4 benzoyl) valérique (XIII)

On obtient cet acide par saponification de l'ester précédent (VI) avec un rendement de 100 %. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, poudre incolore, F 86°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{14}H_{18}O_4$

Calculé 250,28 trouvé 251,63

- acide ε-(méthyl 3 méthoxy-4 phényl) caproïque (XX)

Cet acide est préparé par réduction au moyen de la méthode de Clemmensen-Martin de l'acide cétonique (XIII). En partant de 25 g d'acide (XIII), la suite des traitements habituels donne 22 g d'acide (XX), rendement 96 %, E_{14} 220°. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, cristaux incolores, F 51,5°

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{14}H_{20}O_3$

calculé 236,30 trouvé 238,01

Amide : paillettes nacrées recristallisées dans l'éther de pétrole, F 121°.

Analyse : $C_{14}H_{21}O_2N$ (235,32) N % calculé 5,95 trouvé 5,99

Acide ε-(diméthoxy-3.4 phényl) caproïque (XXI)

- δ-(diméthoxy-3.4 benzoyl) valérate d'éthyle (VII)

On condense le veratrol avec le chlorure-ester éthylique adipique au moyen du chlorure d'aluminium en solution dans le sulfure de carbone. Le complexe prend une teinte rouge groseille. On effectue la suite des traitements habituels, coloration jaune dans le sulfure de carbone. On obtient l'ester (VII) avec un rendement de 65 %, $E_{12,8}$ 241,5-242°, huile jaune très visqueuse cristallisant lentement. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, cristaux incolores, F 45,5°.

Analyse : $C_{16}H_{22}O_5$ (294,34) C % calculé 65,29 trouvé 65,34
H % calculé 7,53 trouvé 7,48

- acide δ-(diméthoxy-3.4 benzoyl) valérique (XIV)

Par saponification de l'ester précédent (VII), on obtient l'acide (XIV) avec 100 % de rendement. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, poudre incolore, F 119°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{14}H_{18}O_5$

calculé 266,38 trouvé 265,43

- acide ε-(diméthoxy-3.4 phényl) caproïque (XXI)

On réduit l'acide cétonique (XIV) au moyen de la méthode de Clemmensen-Martin en l'acide (XXI). On obtient l'acide (XXI) avec un rendement de 95 %. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, cristaux incolores, F 56°, E_{14} 241°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{14}H_{20}O_4$

calculé 252,30 trouvé 252,5

Amide : paillettes incolores recristallisées dans le benzène, F 103°.

Analyse : $C_{14}H_{21}O_3N$ (251,32) N % calculé 5,57 trouvé 5,61

B. Condensation du chlorure-ester éthylique adipique avec quelques noyaux aromatiques condensés.

Acide ε-(tétralyl-6) caproïque (XXXII)

- δ-(tétraloyl-6) valérate d'éthyle (XXII)

On condense la tétraline avec le chlorure-ester éthylique adipique au moyen du chlorure d'aluminium et en solution dans le sulfure de carbone. Le complexe prend une coloration rouge foncé. On effectue la suite des traitements habituels. On obtient l'ester (XXII) avec un rendement de 68 %, E_3 197-198°, huile rose, d_4^{21} 1,086 $n_D^{18,5}$ 1,5355, R M : calculée 81,07 trouvée 82,6.

Analyse : $C_{18}H_{24}O_3$ (288,37) C % calculé 74,97 trouvé 75,36
H % calculé 8,39 trouvé 8,42

- acide δ-(tétraloyl-6) valérique (XXVII)

Par saponification de l'ester précédent (XXII), on obtient l'acide (XXVII) avec un rendement de 100 %. On le recristallise dans le mélange benzène éther de pétrole, fines aiguilles incolores F 90°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{16}H_{20}O_3$

calculé 260,32 trouvé 259,23.

Acide ε-(tétralyl-6) caproïque (XXXII)

On obtient cet acide par réduction de l'acide cétonique précédent (XXVII) au moyen de la méthode de Clemmensen-Martin. On chauffe pendant 8 jours. On obtient l'acide (XXXII) avec un rendement de 84 %, E_{15} 239°, E_3 186°. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, F 38°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{16}H_{22}O_2$

calculé 246,34 trouvé 248,2

Amide : paillettes incolores recristallisées dans l'éther de pétrole, F 115°.

Analyse : $C_{16}H_{23}ON$ (245,35) N % calculé 5,71 trouvé 5,74

Acide ε-((benzo-1'.2', 1.2 cyclohepten) yl-4') caproïque (XXXIII)

δ- ((benzo-1'.2', 1.2 cyclohepten) oyl-4') valérate d'éthyle (XXIII)

On condense le benzo-1'.2', 1.2 cycloheptène avec le chlorure-ester éthylique adipique au moyen du chlorure d'aluminium en solution dans le sulfure de carbone. On laisse réagir pendant 12 heures. Le complexe est très visqueux de couleur brun foncé. On effectue la suite des traitements habituels, coloration brune dans le sulfure de carbone. On obtient l'ester (XXIII)avec un rendement de 32 % , E_3 241°, huile rouge d_4^{21} 1,054 $n_D^{19,8}$ 1,5371 R M : calculée 85,8 trouvée 88,4.

Analyse : $C_{19}H_{26}O_3$ (302,40) C % calculé 75,46 trouvée 75,52
H % calculé 8,67 trouvé 8,58

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : cristaux rouges recristallisés dans le mélange benzène-alcool, F_{inst} 140°.

Analyse : $C_{25}H_{30}O_6N_4$ (482,52) N % calculé 11,61 trouvé 11,69

- acide δ-((benzo-1'.2', 1.2 cyclohepten) oyl-4') valérique (XXVIII)

On saponifie l'ester précédent (XXIII) et on obtient l'acide (XXVIII) avec 100 % de rendement. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, poudre incolore, F 93°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{17}H_{22}O_3$

calculé 274,35 trouvé 274,1

- acide ε-((benzo-1'.2', 1.2 cyclohepten) yl-4') caproïque (XXXIII)

Pour préparer cet acide on réduit l'acide cétonique précédent (XXVIII) au moyen de la technique de Wolff-Kishner-Minlon.

On obtient l'acide (XXXIII), avec un rendement de 92 %, E_3 212°
On recristallise dans l'éther de pétrole, poudre incolore F 70°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{17}H_{24}O_2$

calculé 260,36 trouvé 258,89

Amide : poudre incolore recristallisée dans le mélange benzène-éther de pétrole, F 133°.

Analyse : $C_{17}H_{25}ON$ (259,38) N % calculé 5,40 trouvé 5,37

Acide ε-(naphtoyl-1) caproïque (XXXIV)

On condense le naphtalène avec le chlorure-ester éthylique adipique au moyen du chlorure d'aluminium en solution dans le sulfure de carbone. Le complexe est solide de couleur brune. On effectue la suite des traitements habituels, coloration brun clair et fluorescence verte dans le sulfure de carbone. On obtient l'ester avec un rendement de 55 %, E_3 206°. Par recristallisation on sépare le dérivé α du dérivé β.

- δ-(naphtoyl-1) valérate d'éthyle (XXIV)

C'est une huile jaune visqueuse. On obtient cet ester avec un rendement de 39 %.

Analyse : $C_{18}H_{20}O_3$ (284,34) C % calculé 76,03 trouvé 76,54
H % calculé 7,09 trouvé 7,15

- acide δ-(naphtoyl-1) valérique (XXIX)

On obtient cet acide par saponification de l'ester précédent (XXIV) avec un rendement de 100 %. On le recristallise dans le benzène, poudre incolore, F 136°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{16}H_{16}O_3$

calculé 256,29 trouvé 257,39

- acide ε-(naphtyl-1) caproïque (XXXIV)

En réduisant l'acide cétonique (XXIX), au moyen de la technique de Wolff-Kishner-Minlon, on obtient l'acide (XXXIV), avec un rendement de 82 %, E_3 206°, huile jaune visqueuse qui cristallise lentement. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, F 72°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{16}H_{18}O_2$

calculé 242,30 trouvé 243,93

Acide ε-(naphtyl-2) caproïque (XXXV)

- **δ-(naphtoyl-2) valérate d'éthyle (XXV)**

Cet ester est solide. On le recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, paillettes incolores, F 70,5°.

Analyse : $C_{18}H_{20}O_3$ (284,34) C % calculé 76,03 trouvé 75,85
H % calculé 7,09 trouvé 7,04

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : fines aiguilles rouges recristallisées dans l'alcool, F_{inst} 167°.

Analyse : $C_{24}H_{24}O_6N_4$ (464,46) N % calculé 12,06 trouvé 12,15

- **acide δ-(naphtoyl-2) valérique (XXX)**

Par saponification de l'ester (XXV) on obtient l'acide (XXX) avec 100 % de rendement. On recristallise dans le benzène, poudre incolore, F 141°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{16}H_{16}O_3$

calculé 256,29 trouvé 254,8

- **acide ε-(naphtyl-2) caproïque (XXXV)**

On réduit l'acide cétonique (XXX) au moyen de la technique de Wolff-Kishner-Minlon. On obtient l'acide (XXXV), avec un rendement de 94 %, E_5 222°. On recristallise cet acide dans le mélange benzène-éther de pétrole, cristaux incolores, F 93°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{16}H_{18}O_2$

calculé 242,30 trouvé 242,2

Amide : poudre incolore recristallisée dans le benzène, F 129°.

Analyse : $C_{16}H_{19}ON$ (241,32) N % calculé 5,80 trouvé 5,83

Acide ε (méthyl 4 naphtyl 1) caproïque (XXXVI)

δ (méthyl 4 naphtoyl-1) valérate d éthyle (XXVI)

On condense le méthyl-1 naphtalène avec le chlorure-ester éthylique adipique au moyen du chlorure d'aluminium en solution dans le sulfure de carbone. Le complexe est solide de teinte noire. On effectue la suite des traitements habituels, coloration vert foncé dans le sulfure de carbone. On obtient l ester (XXVI) avec rendement de 50 %. E_2 203°. huile orangée, d_4^{20} 1,112 n_D^{19} 1,5770 R M : calculée 84,8 trouvée 88,2.

Analyse : $C_{19}H_{22}O_3$ (298,37) C % calculé 76,48 trouvé 76,53
H % calculé 7,43 trouvé 7,41

acide δ-(méthyl-4 naphtoyl 1) valérique (XXXI)

Par saponification de l ester précédent (XXVI), on obtient l acide (XXXI) avec 100 % de rendement. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, poudre incolore, F 77°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{17}H_{18}O_3$

calculé 270,31 trouvé 272,07

- acide ε-(méthyl 4 naphtyl-1) caproïque (XXXVI)

On réduit l'acide cétonique précédent (XXXI) au moyen de la technique de Wolff-Kishner Minlon en l acide (XXXVI). On effectue la série des traitements habituels. On obtient l'acide (XXXVI), avec un rendement de 95 %. E_3 220°. On recristallise dans le mélange benzène-éther de pétrole, paillettes incolores, F 94°.

Poids moléculaire par acidimétrie : $C_{17}H_{20}O_2$

calculé 256,33 trouvé 254,4

Amide : paillettes incolores recristallisées dans le benzène, F 124°

Analyse : $C_{17}H_{21}ON$ (270,36) N % calculé 10,36 trouvé 10,43

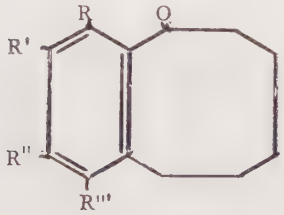
DEUXIEME PARTIE

Etude de la cyclisation des acides ε-aryl caproïques précédemment obtenus, au moyen de l'acide polyphosphorique.

A. Acides à noyau benzénique.

Les rendements sont très faibles sauf pour deux acides : ε-(diméthyl-3.4) caproïque et ε-(diméthoxy-3.4 phényl) caproïque pour lesquels nous obtenons respectivement des rendements de 59 et 61 %. Nous avons essayé dans les cas où le rendement était très faible de faire jouer le facteur température et de chauffer le mélange à une température supérieure à 120°, mais dans ce cas le rendement au lieu d'être amélioré est encore abaissé par suite de phénomènes de résinification.

Nous avons ainsi obtenu les benzocycloocténones substituées suivantes :



XL) $R = R' = R'' = R''' = H$

XLI) $R = R''' = CH_3$ $R' = R'' = H$

XLII) $R' = R'' = CH_3$ $R = R''' = H$

XLIII) $R' = OCH_3$ $R'' = CH_3$ $R = R''' = H$

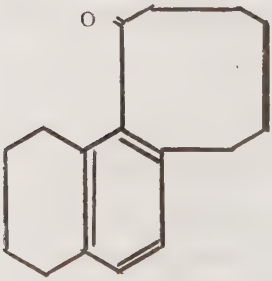
XLIV) $R' = R'' = OCH_3$ $R = R''' = H$

la benzo-1'.2', 1.2 cyclohepténone-3 (XL), la diméthyl-3'.6' benzo-1'.2', 1.2 cycloocténone-3 (XLI), la diméthyl-4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cycloocténone-3 (XLII), la méthoxy-4' méthyl-5' benzo-1'.2', 1.2 cycloccténone-3 (XLIII), la diméthoxy-4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cyclo-octénone-3 (XLIV).

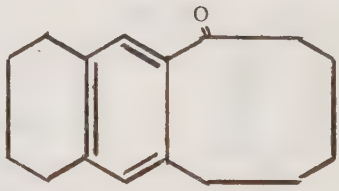
B. Cyclisation d'acides ε-aryl caproïques à noyaux condensés.

Les rendements dans ce domaine (en opérant à la température de 120°) sont très médiocres sauf pour les acides ε-(tétralyl-6) caproïques (XXXII) et ε-((benzo-1',2', 1.2 cyclohepten) yl-4') caproïques (XXXIII) ou ils sont supérieurs à 10 %.

Nous n'avons pu réaliser dans le premier cas le rendement élevé indiqué dans sa thèse par Oertel (10) malgré deux essais répétés. D'autre part, la cétone n'a pu être obtenue cristallisée comme l'indique cet auteur dans son travail, malgré un séjour à la glacière et essais de cristallisation dans l'éther de pétrole. Nous avions d'abord attribué à ce fait une structure non linéaire en 5.6 (56) c'est-à-dire celle d'un céto-8' cycloocténo-1',2', 1'.2 naphtalène (XLV). Mais il semble que cette hypothèse ne soit pas exacte



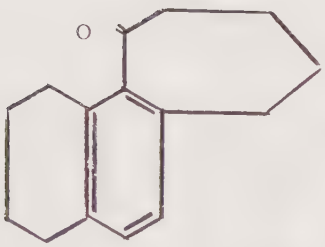
(XLV)

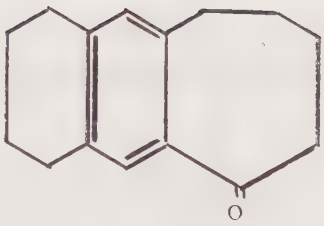


(XLVI)

car la spectographie infra-rouge indique une structure linéaire, c'est-à-dire celle d'un tétralino-6',7', 1.2 cycloocténone-8 (XLVI).

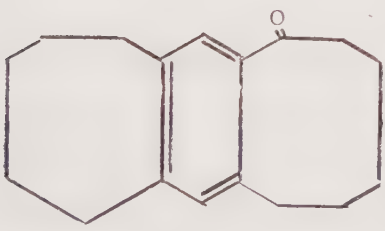
Si nous nous reportons aux études déjà entreprises sur la cyclisation des acides ω-(tétralyl 6) alcanoïques, nous voyons que la production simultanée de dérivés cétoniques cycliques isomères a déjà été observée. Par exemple, H. Barrera, I. Costa (57) indiquent que la cyclisation du chlorure de l'acide δ-(tétralyl-6) valérique au moyen du chlorure d'aluminium par la méthode de Plattner leur donne le mélange de deux cétones isolées par le moyen de leur semicarbazone.





Toutefois, dans le cas de l'acide polyphosphorique, un très récent travail de H. Christol et collab. (51) indique que l'acide polyphosphorique dans le cas des acides ω-(tétralyl 6) alcanoïques donne toujours le seul dérivé cyclique 6.7, donc le dérivé linéaire.

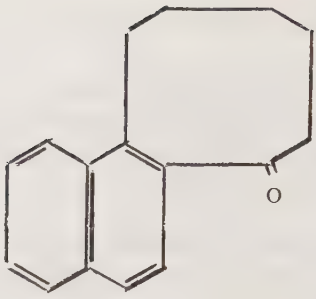
Il semble bien que ce soit ce dérivé qui ait été obtenu seul à partir de l'acide ε-((benzo-1'.2', 1.2 cyclohepten) yl-4') caproïque. La courbe d absorption infra rouge de la cétone (XLVII) montre une substitution univoque du noyau aromatique : seule la benzo-subérano-7'.8', 1.2 cycloocténone-8 a été obtenue.



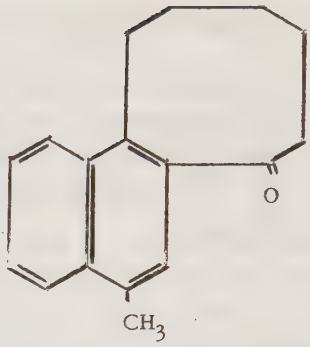
(XLVII)

Avec les acides ε-(naphtyl-1 et 2) caproïques (XXXIV) et (XXXV) seul l'acide- 1 substitué a donné avec un très mauvais rendement quelques traces de produit cétonique. (XLVIII).

De même avec l'acide ε-(méthyl-4 naphtyl-1) caproïque, la méthyl 4' naphto-1'.2', 1.2 cycloocténone-8 (XLIX) a été obtenue avec un très mauvais rendement.



(XLVIII)



(XLIX)

PARTIE EXPERIMENTALE

A. Cyclisation des acides ε-aryl caproïques à noyau benzénique.

Benzo-1'.2', 1.2 cyclohepténone-3 (XL)

On cyclise l'acide ε-phényl caproïque au moyen de la technique de Gilmore et Horton. Cette cyclisation se fait avec un très mauvais rendement. En chauffant à 110° pendant 2 heures, le mélange prend une teinte rouge. On effectue la suite des traitements habituels, coloration brune dans le benzène. On obtient la cétone (XL) avec un rendement de 9 %, $E_{13,5}$ 220°, huile incolore, d_4^{22} 1,061 $n_D^{21,8}$ 1,5561 R M : calculée 51,8 trouvée 52,5.

Analyse : $C_{12}H_{14}O$ (174,23) C % calculé 82,72 trouvé 82,83
H % calculé 8,10 trouvé 8,09

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : cristaux brun orangé recristallisés dans l'alcool, F_{inst} 180° (F 176-177,5° dans la bibliographie) (58)

Analyse : $C_{18}H_{18}O_4N_4$ (354,36) N % calculé 15,81 trouvé 15,92

Semicarbazone . cristaux incolores recristallisés dans l'alcool, F_{inst} 203°.

Analyse : $C_{13}H_{17}ON_3$ (231,29) N % calculé 18,17 trouvé 18,05

Diméthyl-3',6' benzo-1'.2', 1.2 cycloocténone-3 (XLI)

On cyclise l'acide ε-(diméthyl-2.5 phényl) caproïque au moyen de la technique de Gilmore et Horton. Le rendement de la réaction est encore plus mauvais que dans la réaction précédente. Le mélange prend une teinte brun rouge. On obtient la cétone (XLI) avec un rendement de 3 %, E_{15} 189-191°, huile jaune, d_4^{19} 1,027 $n_D^{16,6}$ 1,5378 R M : calculée 61,06 trouvée 61,3

Analyse : $C_{14}H_{18}O$ (202,28) C % calculé 83,12 trouvé 83,51
H % calculé 8,97 trouvé 8,91

Dinitro 2.4 phénylhydrazone : cristaux orangés recristallisés dans l'alcool, F_{inst} 168°.

Analyse : $C_{20}H_{22}O_4N_4$ (382 41) N % calculé 14,65 trouvé 14,53

Diméthyl-4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cycloocténone-3 (XLII)

Par la technique de Gilmore et Horton, on cyclise l'acide ε-(diméthyl-3.4 phényl) caproïque. Le mélange prend une teinte brun rouge. On obtient la cétone (XLII) avec un rendement de 59 %, E_{14} 183° On recristallise dans l'alcool, grosses aiguilles incolores, F 77°

Analyse : $C_{14}H_{18}O$ (202,28) C % calculé 83,12 trouvé 82,75
H % calculé 8,97 trouvé 8,98

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : paillettes jaune orangé recristallisées dans l'alcool, F_{inst} 197°.

Analyse : $C_{20}H_{22}O_4N_4$ (382,41) N % calculé 14,65 trouvé 14,68

Semicarbazone : cristaux incolores recristallisés dans l'alcool, F_{inst} 190°.

Analyse : $C_{15}H_{21}ON_3$ (259,34) N % calculé 16,21 trouvé 16,32

Oxime : cristaux incolores recristallisés dans le benzène, F 119°

Analyse : $C_{14}H_{19}ON$ (217,30) N % calculé 6,45 trouvé 6,41

Méthoxy-4' méthyl-5' benzo-1'.2', 1.2 cycloocténone-3 (XLIII)

Par la technique de Gilmore et Horton, on cyclise l'acide ε-(méthyl-3 méthoxy-4 phényl) caproïque. Le mélange prend une teinte rouge sang. On obtient la cétone (XLIII) avec un rendement de 15 %. E_{15} 182,5-183°, huile jaune, d_4^{19} 1,066 $n_D^{17,8}$ 1,5534, R M : calculée 62,7 trouvée 65,0.

Analyse : $C_{14}H_{18}O_2$ (218,28) C % calculé 77,03 trouvé 77,63
H % calculé 8,31 trouvé 8,35

Dinitro 2.4 phénylhydrazone : paillettes rouge brique recristallisées dans l'alcool, F_{inst} 198,5°.

Analyse : $C_{20}H_{22}O_5N_4$ (398,41) N % calculé 14,06 trouvé 14,12

Diméthoxy 4'.5' benzo 1' 2', 1.2 cycloocténone-3 (XLIV)

On cyclise l'acide ε-(diméthoxy-3.4 phényl) caproïque par la technique de Gilmore et Horton et le mélange prend une teinte framboise. On obtient la cétone (XLIV) avec un rendement de 61 % $E_{15,5}$ 208-209°. On recristallise dans l'alcool, cristaux incolores parallélépipédiques se sublimant sous haut vide, F 105°.

Analyse : $C_{14}H_{18}O_3$ (234,28) C % calculé 71,77 trouvé 71,80
H % calculé 7,74 trouvé 7,75

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : fines aiguilles rouge sang recristallisées dans l'alcool, F_{inst} 159°.

Analyse $C_{20}H_{22}O_6N_4$ (414,41) N % calculé 13,52 trouvé 13,59

Oxime : paillettes incolores recristallisées dans l'éther de pétrole F 82°.

Analyse : $C_{14}H_{19}O_3N$ (249,30) N % calculé 5,62 trouvé 5,66

B. Cyclisation des acides ε-aryl caproïques à noyaux condensés.

Tétralin c 6'.7', 1.2 cycloocténone 8 (XLVI)

Par cyclisation de l acide ε-(tétralyl-6) caproïque au moyen de la technique de Gilmore et Horton, on obtient la cétone (XLVI). En agitant énergiquement et chauffant pendant 2 heures à 115° le mélange, celui-ci prend une teinte brun noir. On effectue la suite des traitements habituels, coloration brune dans le benzène. On obtient la cétone (XLVI) avec un rendement de 12 %, $E_{13,5}$ 220°, huile jaune très visqueuse, $n_D^{18,6}$ 1,5781.

Analyse : $C_{16}H_{20}O$ (228,32) C % calculé 84,16 trouvé 84,20
H % calculé 8,83 trouvé 8,84

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : paillettes jaune citron recristallisées dans l'alcool absolu, F_{inst} 124°.

Analyse : $C_{22}H_{24}O_4N_4$ (408,44) N % calculé 13,72 trouvé 13,81

Benzosubérano-7'.8', 1.2 cycloocténone-8 (XLVII)

On cyclise l'acide ε-((benzo-1'.2', 1.2 cyclohepten) yl-4') caproïque au moyen de la technique de Gilmore et Horton. On agite énergiquement en chauffant à 130°, coloration brun rouge du mélange. On obtient la cétone (XLVII), avec un rendement de 30 %, E_3 175°, huile jaune visqueuse, $n_D^{19,5}$ 1,5692.

Analyse : $C_{17}H_{22}O$ (242,35) C % calculé 84,25 trouvé 84,75
H % calculé 9,15 trouvé 9,22

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : cristaux rouges recristallisés dans l'alcool, F_{inst} 159°.

Analyse : $C_{23}H_{26}O_4N_4$ (420,45) N % calculé 13,33 trouvé 13,41

Naphto-1'.2', 1.2 cycloocténone-3 (XLVIII)

On cyclise l'acide ε-(naphtyl-1) caproïque au moyen de l'acide polyphosphorique selon la technique de Gilmore et Horton. On chauffe à 105° pendant 1 heure 1/2 en agitant énergiquement. Le mélange prend une coloration brun noir. On obtient la cétone (XLVIII), avec un rendement de 3,2 %, E_3 185°, huile jaune très visqueuse.

Analyse : $C_{16}H_{16}O$ (224,29) C % calculé 85,68 trouvé 85,43
H % calculé 7,19 trouvé 7,15

Méthyl-4' naphto-1'.2', 1.2 cycloocténone-3 (XLIX)

On cyclise l'acide ε-(méthyl-4 naphtyl-1) caproïque au moyen de l'acide polyphosphorique selon la technique de Gilmore et Horton

On fond l'acide (XXXVI) et on le verse par petites portions dans dans le mélange phosphorique, et ensuite on chauffe pendant 1 heure au bain-marie. Le mélange prend une teinte brun noir. On obtient la cétone (XLIX) avec un rendement de 11 %, $E_{2,5}$ 189-191°, huile jaune très visqueuse.

Analyse : $C_{17}H_{18}O$ (238,31) C % calculé 85,67 trouvé 85,78
H % calculé 7,61 trouvé 7,65

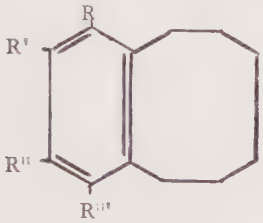
Dinitro-2.4 phénylhydrazone : cristaux rouge orangé recristallisés dans l'alcool, F_{inst} 158°.

Analyse $C_{23}H_{22}O_4N_4$ (418,44) N % calculé 13,39 trouvé 13,29

TROISIEME PARTIE

Etude de quelques hydrocarbures polycycliques semiaromatiques cycloocténiques.

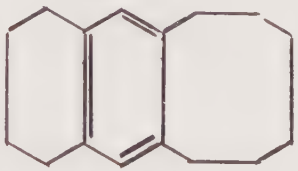
Dans ce domaine, nous n'avons pu obtenir que quatre hydrocarbures, 3 à structure benzocycloocténique et un à structure tétralino-6.7 cycloocténique.



L) R = R'=R''=R'''=H

LI) R = R'''=H R'=R''=CH_3

LII) R = R'''=H R'=R''=OCH_3



LIII)

Nous décrirons donc : le benzo-1'.2', 1.2 cyclooctène (L), le diméthyl 4'.5' benzo 1'.2', 1.2 cyclooctène (LI), le diméthoxy-4'.5' cyclooctène (LII) et le tétralino-6'.7', 1.2 cyclooctène (LIII).

ETUDE SPECTOGRAPHIQUE

Les généralités exposées au 1er Chapître demeurent valables dans cette série.

Dans le tableau I ci-dessous nous avons indiqué les conditions dans lesquelles les spectres ont été établis, le solvant étant le benzène.

Tableau I

Produits	mg dans 1 ml de solvant	Tableau des spectres	N°
diméthyl-4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cyclooctène (LI)	101	V	17
diméthoxy-4'.5', benzo-1'.2', 1.2 cyclooctène (LII)	112	V	18
tétralino-6'.7', 1.2 cyclo-octène (LIII)	99	V	19

Diméthyl-4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cyclooctène : tableau V n° 17

Ce dérivé a été obtenu par cyclisation de l'acide ε-(diméthyl-3.4 phényl) caproïque sous l'action de l'acide phosphorique, la cyclisation pouvant donner soit l'hydrocarbure (LI) soit son isomère diméthyl-5'.6' benzo-1'.2', 1:2 cyclooctène. L'étude du spectre n° 17 nous montre que la cyclisation s'est faite de façon univoque avec production du dérivé (LI) : présence d'une structure benzénique 1.2.4.5 tétrasubstituée caractérisée par une bande in-

tense à 867 cm-1 à l'exclusion de toute bande dans l'intervalle 800 et 810 cm-1, domaine de la tétrasubstitution 1.2.3.4. Ce spectre présente des bandes à 1362, 954 et 785 cm-1. Relevons cependant une particularité, l'une des deux bandes caractéristiques du noyau benzénique (celle à 1600 cm-1) est inexistante.

Diméthoxy-4',5' benzo-1',2', 1.2 cyclooctène : tableau V n° 18

La tétrasubstitution 1.2.4.5 du noyau benzénique (bande à 868 cm-1) est également univoque. Par rapport au spectre précédent l'introduction des groupements méthoxylés provoque l'apparition d'un nombre considérable de bandes dans toute l'étendue du spectre. Nous retrouvons cependant les bandes à 1365, 968 et 793 cm-1. Entre 1290 et 1165 cm-1 on observe un grand nombre de bandes intenses, dans le domaine de la str. vibration asymétrique de la liaison carbone-oxygène dans un éther oxyde. (42 p.434).

Tétralino-6',7', 1.2 cyclooctène : tableau V n° 19

Ce spectre présente les mêmes caractéristiques que le spectre n°17. Nous y relevons notamment la tétrasubstitution 1.2.4.5 du noyau benzénique, bande à 870 cm-1 ainsi que les bandes à 1365 cm-1, celles à 952 et 790 cm-1 sont très faibles.

Dans le tableau II ci-dessous nous avons relevé les bandes caractéristiques de ces composés :

Tableau II

Produits		C-H out of plane 1.2.4.5		
diméthyl-4',5' benzo-1',2', 1.2 cyclooctène	1362	954	867	785
diméthoxy-4',5' benzo-1',2', 1.2 cyclooctène	1365	968	868	793
tétralino-6',7', 1.2 cyclo-octène	1365	952	870	790

PARTIE EXPERIMENTALE

Benzo-1'.2', 1.2 cyclooctène (L)

En réduisant la benzo-1'.2', 1.2 cycloocténone-3 par la technique de Wolff-Kishner-Minlon, on obtient l'hydrocarbure (L). On effectue la suite des traitements habituels. On obtient l'hydrocarbure (L) avec un rendement de 54 %, E_{21} 130°, huile incolore $d_4^{20;5}$ 1,001 n_D^{19} 1,551 R M : calculée 51,8 trouvée 51,2

Analyse : $C_{12}H_{16}$ (160,25) C % calculé 89,94 trouvé 89,91
H % calculé 10,06 trouvé 10,03

Diméthyl-4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cyclooctène (LI)

Par la technique de Wolff-Kishner-Minlon, on réduit la diméthyl 4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cycloocténone-3 en l'hydrocarbure (LI). On obtient l'hydrocarbure (LI) avec un rendement de 75 %, E_{15} 147,5-149°, huile incolore réfringente, cristallisant rapidement. On recristallise dans l'alcool, longues aiguilles incolores, F 51°.

Analyse . $C_{14}H_{20}$ (188,30) C % calculé 89,29 trouvé 89,35
H % calculé 10,71 trouvé 10,75

Diméthoxy-4'.5'benzo-1'.2', 1.2 cyclooctène (LII)

On réduit la diméthoxy-4'.5' benzo-1'.2', 1.2 cycloocténone-3 par la technique de Wolff-Kishner-Minlon. La suite des traitements habituels nous donne l'hydrocarbure (LII), rendement 75 %, $E_{13,5}$ 171,5-172°, huile très visqueuse incolore et réfringente, d_4^{22} 1,061 n_D^{20} 1,5488 R M : calculée 64,3 trouvée 65,6.

Analyse : $C_{14}H_{20}O_2$ (220,30) C % calculé 76,32 trouvé 76,42
H % calculé 9,15 trouvé 9,20

Tétralino-6'.7', 1.2 cyclooctène (LIII)

On réduit la tétralino-6'.7', 1.2 cycloocténone-8 au moyen de la technique de Wolff-Kishner-Minlon. On obtient l'hydrocarbure

(LIII) avec un rendement de 22 %, E_1 125°, huile incolore d_4^{21} 1,025 n_D^{21} 1,5648 R M : calculée 68,78 trouvée 68,75

Analyse : $C_{16}H_{22}$ (214,34) C % calculé 89,65 trouvé 89,67
H % calculé 10,35 trouvé 10,38

Remarque : La réduction des cétones suivantes : diméthyl-3'.6' benzo-1'.2', 1.2 cycloocténone-3, méthoxy-4' méthyl-5' benzo-1'.2', 1.2 cycloocténone-3, benzosubérano-7'.8', 1.2 cycloocténone-8, naphto-1'.2', 1.2 cycloocténone-3, méthyl-4' naphto-1'.2', 1.2 cycloocténone-3 n'a pu être effectuée en raison des trop faibles quantités obtenues.

CONCLUSION

Au cours de nos recherches, nous avons préparé de nouveaux dérivés polycycliques semiaromatiques dont le cycle saturé est à 7 ou 8 chaînons méthyléniques accolés à divers noyaux aromatiques et étudié la réactivité de certains d'entre eux vis à vis de la réaction de Friedel-Crafts. L'examen des courbes d'absorption dans l'infra-rouge nous a permis de vérifier les structures proposées et les positions de substitution.

Au cours de nos synthèses, nous avons pu étendre l'étude de la méthode d'acylation intramoléculaire à l'acide polyphosphorique, en préciser les modes d'emploi et les limites. Nous avons pu également mettre en évidence certains phénomènes d'isomérisation pouvant intervenir au cours de cette réaction, le clivage des radicaux ramifiés étant exclu.

Au cours de nos recherches comparées sur les méthodes de réduction de Clemmensen-Martin et de Wolff-Kishner-Minlon du groupement cétonique, nous avons pu déceler certains phénomènes d'empechement stérique d'ordre supérieur bloquant la réduction de groupement. Ces phénomènes interviennent dans le cas de certaines cétones polycycliques dont le groupement carbonylé cyclique est situé sur un cycle supérieur à 6 chaînons et adjacent à un groupement méthyle.

BIBLIOGRAPHIE

1) A. Koebner et R. Robinson, J. Chem. Soc., 1938, 1994

2) Revue d'ensemble, F. Uhling, Angew. Chem,, 66, 1954, 435

3) Revue d'ensemble, F.D. Popp et W.E. Even, Chemical Reviews, 58, 1958, 344 à 363.

4) R.C. Gilmore, Jr et W.J. Horton, J. Amer.Chem.Soc., 73, 1951, 1411 ; W.J. Horton et F.E. Wolher, ibid, 74, 1952, 758.

5) C.L. Anderson, W.J. Horton, F.E. Wolher et M.R. Weiler, J.Amer. Chem.Soc. 77, 1955, 598.

6) J.Koo, J.Amer.Chem.Soc., 75, 1953, 1891.

7) P.D. Gardner, W.J. Horton, G.T. Thompson, R.R. Twelves, J.Amer.Chem.Soc., 74,1952,5527

8) J.Koo, J.Amer.Chem,Soc. 75, 1953, 720

9) S. Dev., J.Indian.Chem,Soc. 30,789, 1953.

10) H. Oertel, Thèse Münich, 1958, p. 65

11) H.Stetter, B. Schäfer et A. Spangenberger,Chemische Berichte 89, 1956, 1620

12) A.C. Cope, R.D. Smith, J.Amer.Chem.Soc. 77, 1955, 4596

13) R.F. Evans et J.C. Smith, J.Amer.Chem.Soc. 1954, 798

14) W.L. Mosby, J.Amer.Chem.Soc., 74 1952, 2564

15) Organic Synthèses, vol. 25 p. 19, 1946

16) Organic Synthèses, collective vol. II, p.256, 1947

17) Organic Synthèses,collective vol. I, 2e édition, p. 289 et 536

18) Organic Synthèses, collective vol. I, 2e édition, p. 144, 1947

19) J.B. Shoesmith et A. Mockie, J.Chem,Soc. 1928, 2336

20) B.B. Larson et U.N. Ipatieff, Organic Synthèses collective vol. II, p. 151, 1947

21) Nomenclature de l'Union Internationale de Chimie, Bull.Soc. Chim. 1958, p. 1216 à 1268

22) F.S. Kipping et A.E. Hunter, J.Chem,Soc. 79, 602, 1901

23) J.v.Braun et A. Stuckenschmidt. Br.Deutsch.Chem.Ges., 1923 56, 1724

24) Pl.A. Plattner, Helvetica Acta, 27, 1944, 801 et R. Schott, thèse E.T.H. Zürich, 1941

25) D. Caunt, W.W. Grow, R.D. Harworth et Ch.A. Vodez, J.Chem. Soc. 1950, 1632

26) J.A. Barltrop, A.J. Johnson et G.D. Meakins, J.Chem.Soc., 1951, 181

27) R.D. Harworth, B.P. Moore et P.L. Pauson, J.Chem.Soc., 1948, 1048

28) P. Cagniant et D. Cagniant, Bull.Soc.Chim. 1959, 1998

29) W. Borsche et A.Roth, Br.deutsch.Chem.Ges. 54, 1921, 174

30) E.L. Martin, J.Amer.Chem.Soc. 58, 1936, 1438

31) L. Palfray, Traité de Chimie Organique de V. Grignard, tome XVII p. 819

32) J.v.Braun et M. Kuhn, Br.deutsch.Chem.Ges. 60, 1927, 2565

33) P. Cagniant, Comptes Rendus, 226, 1948, 1623

34) G. Jecko, thèse Strasbourg, juin 1960

35) R. Legros et P. Gagniant, Comptes Rendus, 248, 1959, 3717-8

36) P. Gagniant, Comptes Rendus, 226, 1948, 1133

37) Buu-Hoï et P. Gagniant, Comptes Rendus, 214, 1942, 115

38) R.G. Kodesch, J.Amer. Chem.Soc. 66, 1212, 1944

39) R.D. Harworth et J.R. Atkinson, J.Chem.Soc. 797, 1958

40) E.C. Horning et J.Koo, J.Amer.Chem.Soc., 73, 5830, 1951

41) P. Gagniant et D. Gagniant, Bull.Soc.Chim., 1959, 1998

42) Chemical Applications of Spectroscopie, 1956, Interscience Publ. Inc. New-York

43) C.G. Cannon et G.B.B.M. Sutherland, Spectrochimica Acta, 1951, 4, 373

44) D. Gagniant et P. Gagniant, Bull.Soc.Chim., 1957, 1403

45) C.W. Young, R.B. Du Vall et N. Wright, Anal.Chem. 23, 709 1951

46) Robert A. Friedel et Milton Orchin, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, john Wiley and Sons. Inc. New-York

47) P. Ramart-Lucas, Traité de Chimie Organique de V. Grignard, 1936, tome II, p. 91-92, Masson

48) E.B.B. Barnett et F.G. Sanders, J.Chem.Soc., 1933, 434

49) P. Cagniant et D. Cagniant, Bull.Soc.Chim., 24, 1958, 1448

50) Organic Synthèses, collective vol. I, 2e édition, p. 121 John Wiley and Sons, New-York

51) H. Christol, D. Dari Koulado, M. Mousseron et Mlle Fr. Plenat, Bull.Soc.Chim., 1960 p. 1576

52) H. Christol, R. Jacquier et M. Mousseron, Bull.Soc.Chim., 1958 p. 248

53) Cason, Organic Synthèses, collective vol. III, p. 171

54) S. Grateau, Comptes Rendus, 191, 1930, p. 947

55) D. Papa, E. Schwenk et H. Hankin, J.Amer.Chem.Soc., 69, 1947, 3018

56) R. Legros et P. Gagniant, Comptes Rendus 250, p. 147, 1960

57) H. Barrera et I. Costa, Annales de Chimie (12), 4, 1949, p. 122-123

58) R. Huisgen et W. Rapp, Chem. Ber., 85, 1952, p. 826

TABLEAU I

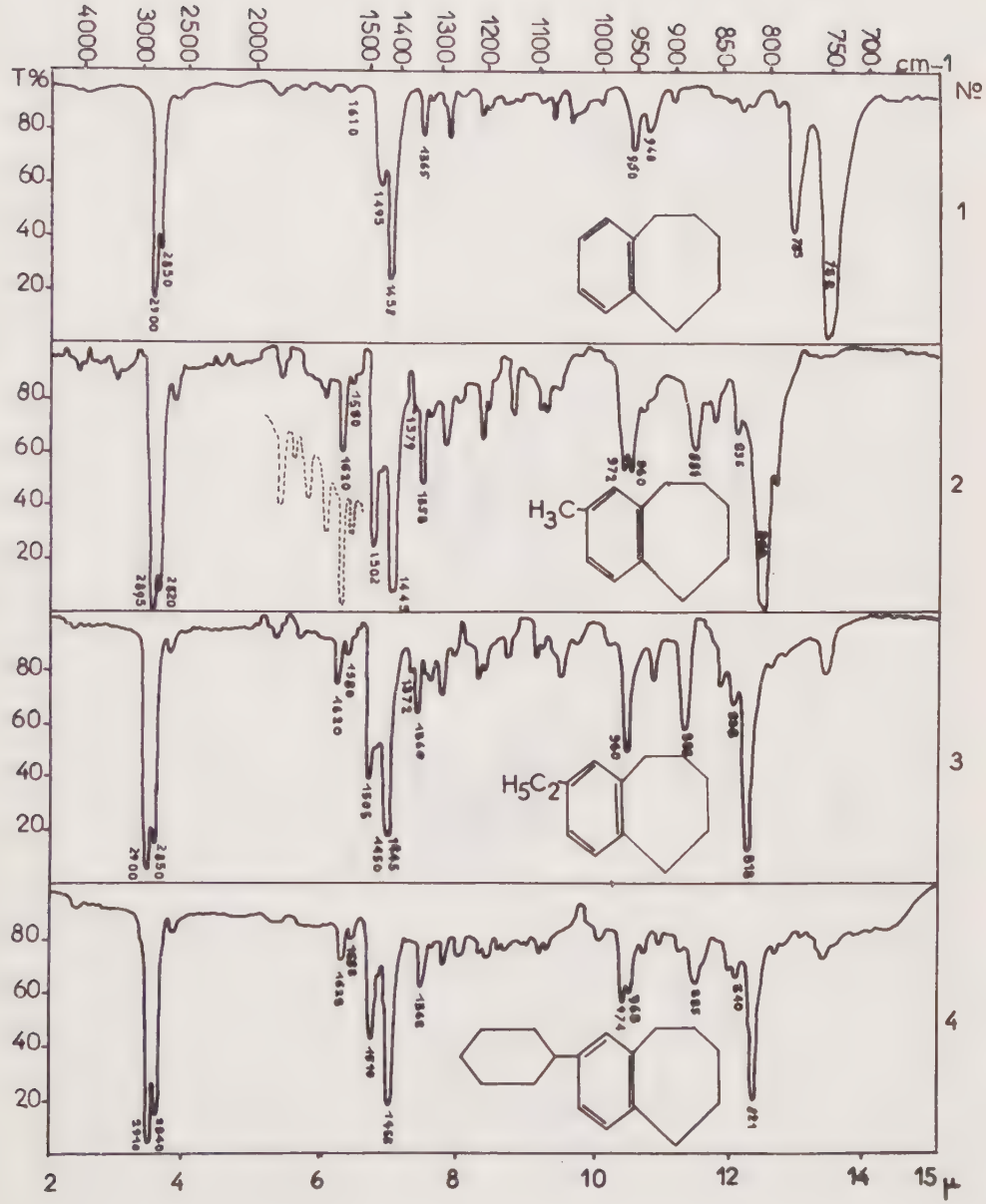

4000
3000
2500
2000
1500
1400
1300
1200
1100
1000
950
900
850
800
750
700
cm-1
T%
80
60
40
20
№
1
2
3
4
H3C
H5C2
2
4
6
8
10
12
14
15 μ

TABLEAU II

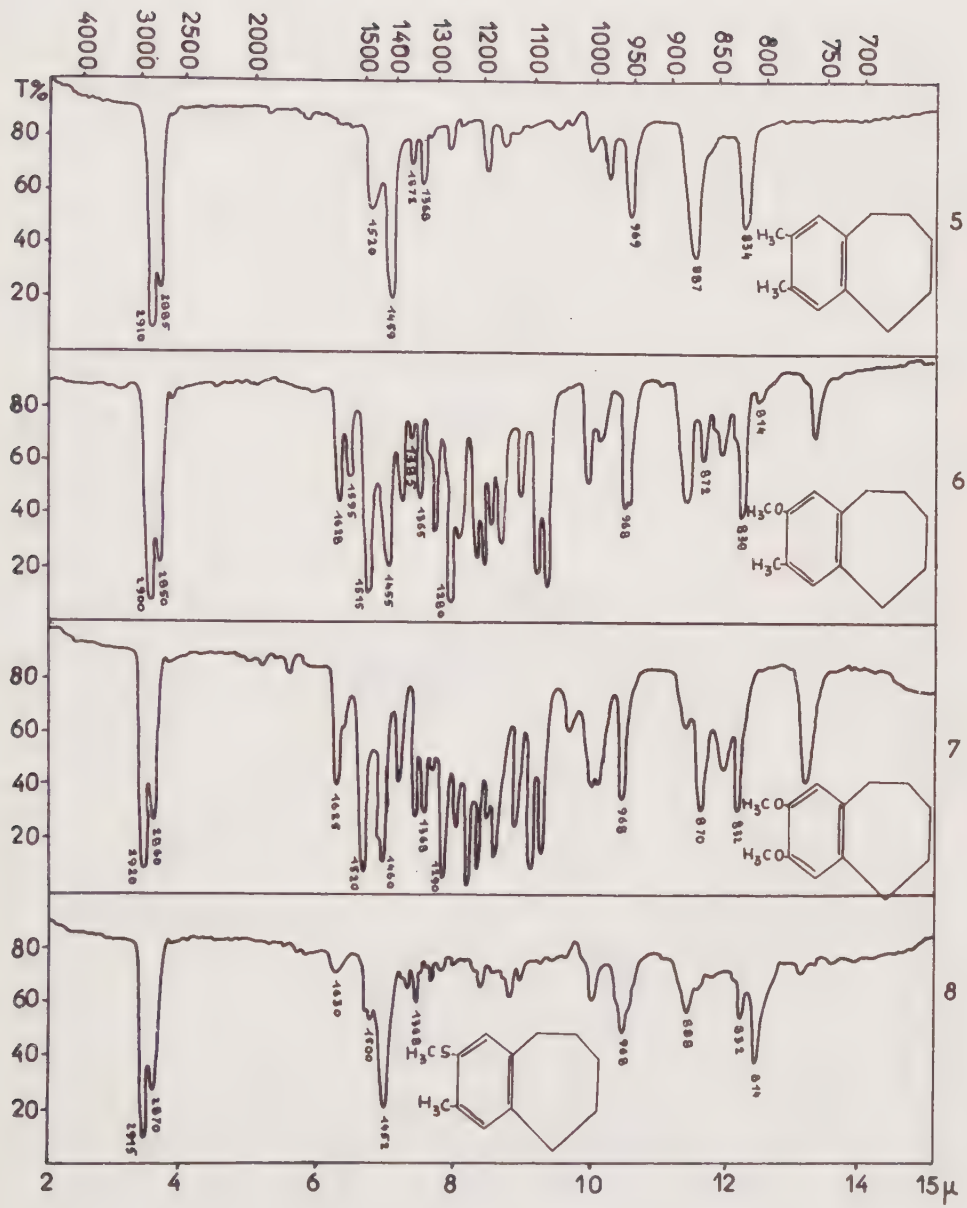

4000
3000
2500
2000
1500
1400
1300
1200
1100
1000
950
900
850
800
750
T%
80
60
40
20
2
4
6
8
10
12
14
15μ
5
6
7
8
H3C
H3C
H3CO
H3CO
H3CS

TABLEAU III

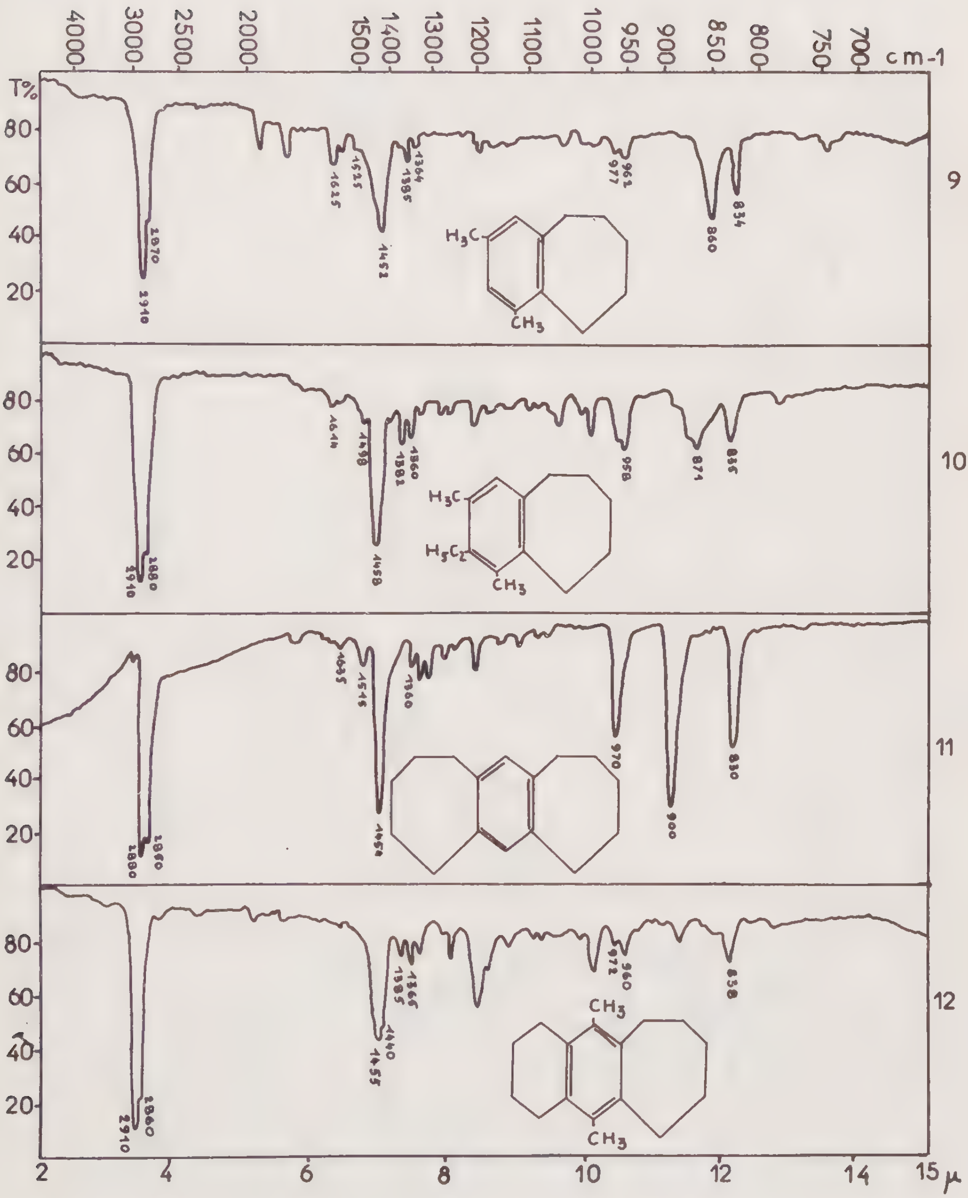

4000 3000 2500 2000 1500 1400 1300 1200 1100 1000 950 900 850 800 750 700 cm-1
T%
80
60
40
20
9
10
11
12
2 4 6 8 10 12 14 15 μ

TABLEAU IV

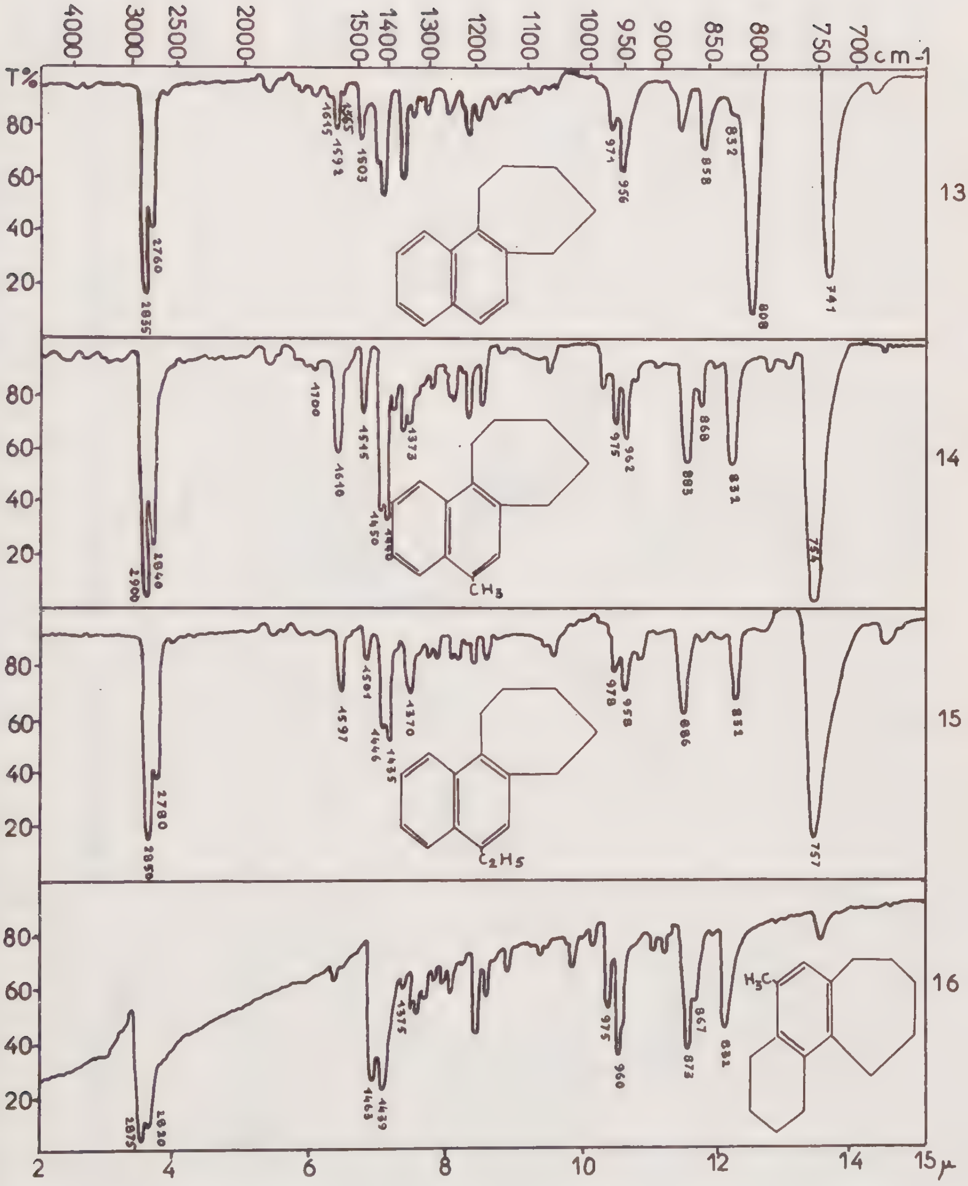
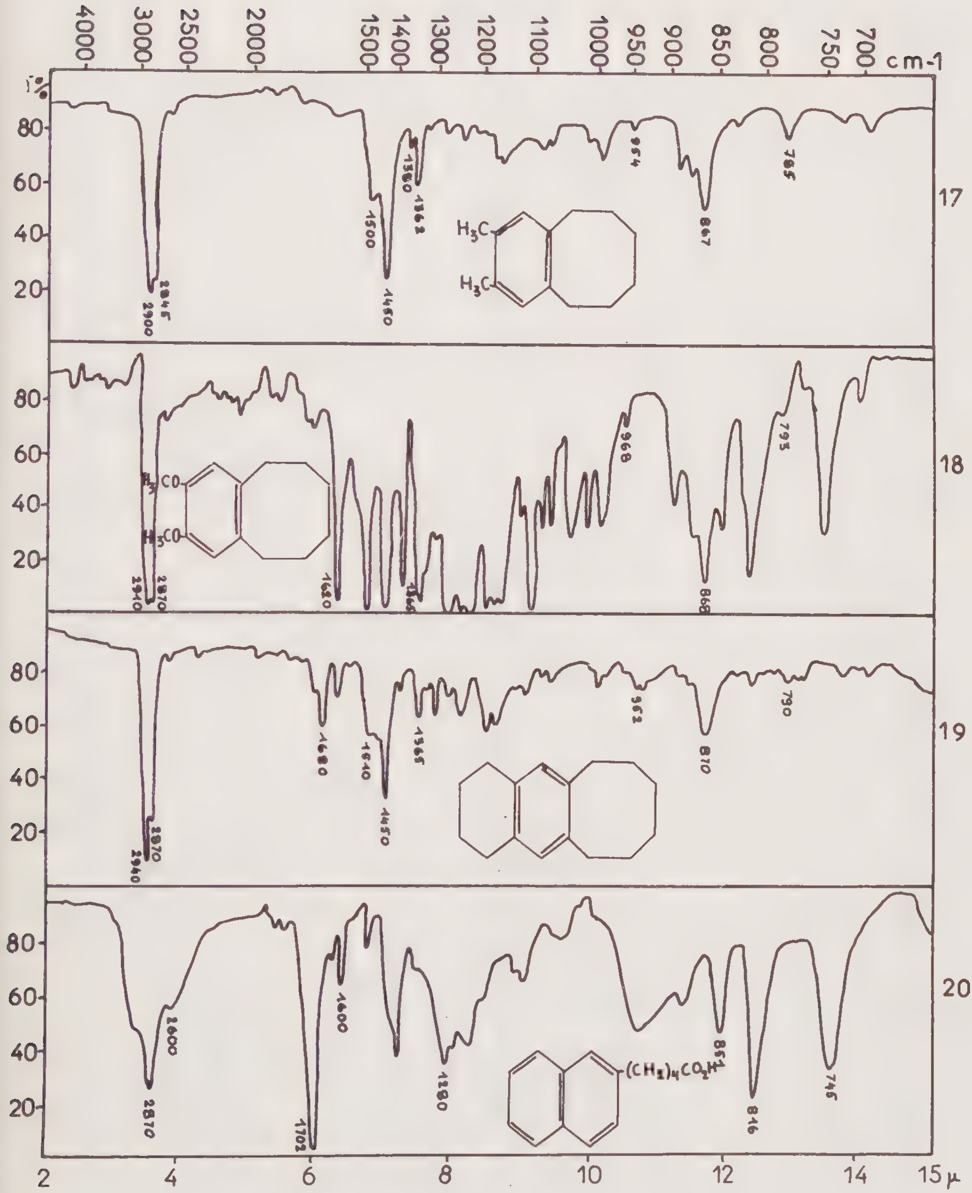


TABLEAU V



4000
3000
2500
2000
1500
1400
1300
1200
1100
1000
950
900
850
800
750
700
cm-1
%
80
60
40
20
17
18
19
20
2
4
6
8
10
12
14
15 μ

TABLEAU VI

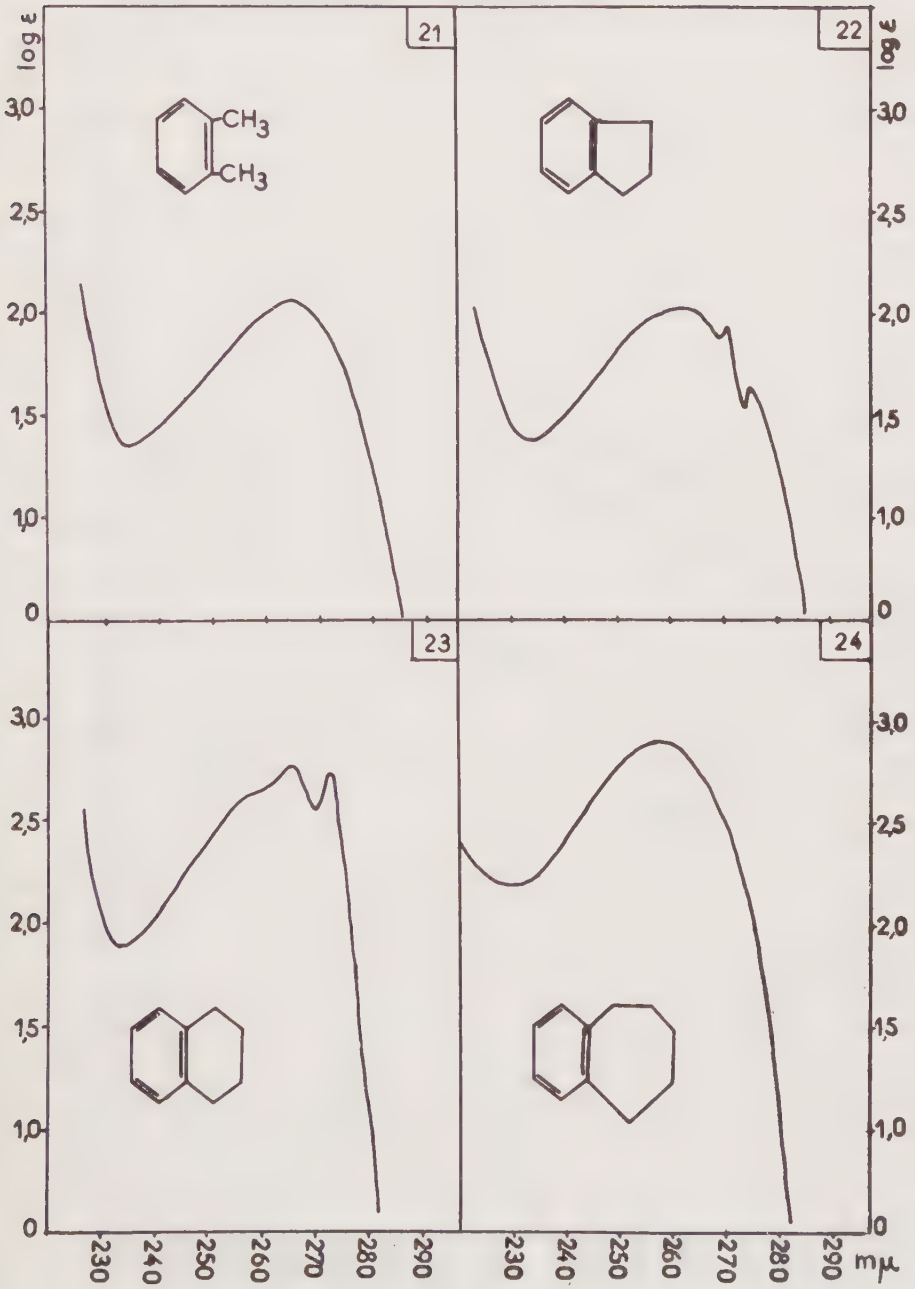
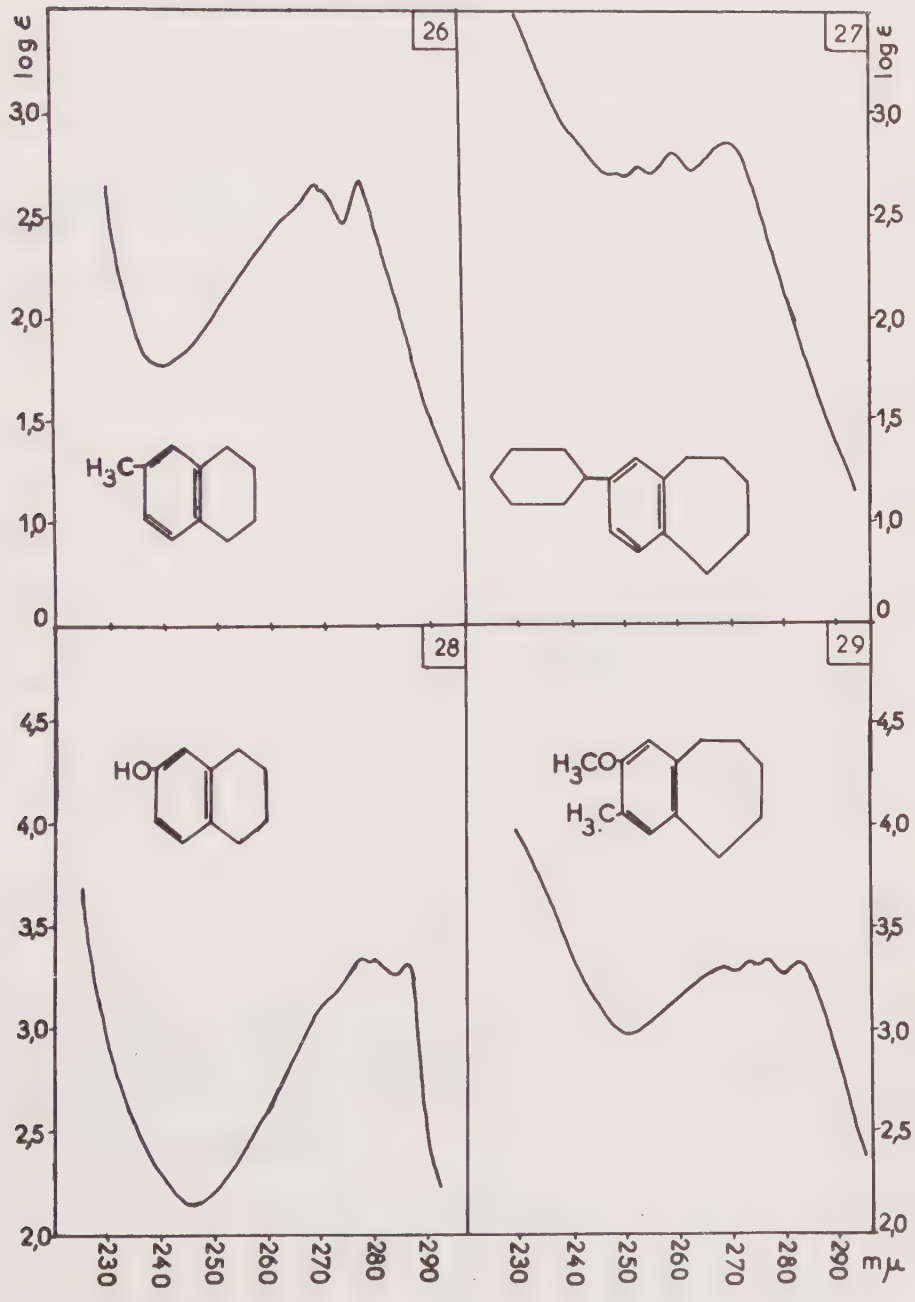

21
22
23
24
log ε
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0
CH3
CH3
230
240
250
260
270
280
290
mμ

TABLEAU VII


log ε
26
27
28
29
H_3C
HO
H_3CO
H_3C
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0
4,5
4,0
3,5
230
240
250
260
270
280
290
λ m

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

« ULTRA-CENTRIFUGATION EN CHIMIE BIOLOGIQUE ».

Strasbourg, le 6 Juillet 1961
Le Président de Thèse

René LOMBARD.

VU
Strasbourg, le 10 Juillet 1961
Le Doyen,

J.H. VIVIEN

VU et permis d'imprimer
Strasbourg, le 13 Juillet 1961.
Le Recteur de l'Académie de STRASBOURG
Président du Conseil de l'Université,

J.F. ANGELLOZ.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 11

CHAPITRE PREMIER : Synthèse d'hydrocarbures benzocycloheptèniques et étude de leurs propriétés :

- Première Partie : Synthèse des acides δ-phényl valériques 17
- Deuxième Partie : Synthèse des benzocyclohepténones ... 41
- Troisième Partie : Synthèse des benzocycloheptènes 53
- Quatrième Partie : Etude de la substitution de quelques hydrocarbures benzocyclohepténiques 61

CHAPITRE DEUXIEME : Synthèse d'hydrocarbures polycycliques cycloheptèniques accolés à des noyaux condensés substitués ou non :

- Première Partie : Synthèse des acides δ-aryl valériques 81
- Deuxième Partie : Etude de la cyclisation des acides δ-aryl valériques au moyen de l'acide polyphosphorique 99
- Troisième Partie : Hydrocarbures semiaromatiques tricycliques à cycle cyclohepténique 109

CHAPITRE TROISIEME : Synthèses dans le domaine des hydrocarbures cycloocténiques accolés à des noyaux aromatiques substitués benzéniques ou condensés .. ....

- Première Partie . Synthèse des acides ε-aryl caproïques 123
- Deuxième Partie : Etude de la cyclisation des acides ε-aryl caproïques 143
- Troisième Partie : Etude de quelques hydrocarbures polycycliques semiaromatiques cycloocténiques 153

CONCLUSION 159

BIBLIOGRAPHIE 161